

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ  
УРАЛЬСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКАЯ АКАДЕМИЯ

ТЕХНОЛОГИЯ  
ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ  
И ПЛАСТИКОВ

Межузовский сборник научных трудов

Екатеринбург  
1995

УДК 674.8

Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр. / Урал. гос. лесотехн. акад. Екатеринбург, 1995. 96 с. ISBN 5-230-16830-7.

В межвузовском сборнике помещены статьи преподавателей и научных сотрудников вузов. Рассматриваются вопросы качества связующих и их применения в производстве древесностружечных плит, снижения горючести древесных плит и пластиков, снижения материалоемкости и энергозатрат в производстве древесных плит, новые виды плитных материалов для мебели.

Материалы, помещенные в сборнике, могут представлять интерес для всех сотрудников вузов и НИИ и инженерно-технических работников деревообрабатывающей промышленности, занимающихся древесными плитными материалами.

Утвержден редакционно-издательским советом Уральской государственной лесотехнической академии.

## Редакционная коллегия:

доц. В. М. Балакин (УГЛТА, зам. отв. редактора), доц. Н. И. Коршунова (УГЛТА, отв. секретарь), доц. И. А. Гамова (СПЛТА), доц. В. Г. Дедюхин (УГЛТА), доц. В. В. Глухих (УГЛТА).

## Рецензенты:

кафедра технологии переработки пластических масс Уральской государственной лесотехнической академии;  
д-р хим. наук Липунова Г. Н. (УГТУ-УПИ)

ISBN 5-230-16830-7  
ЛР N 020371 от 22.01.92  
с 93 (00)

© Уральская государственная  
лесотехническая академия, 1995

## ВВЕДЕНИЕ

В межвузовском сборнике научных трудов "Технология древесных плит и пластиков" помещены статьи преподавателей и научных сотрудников вузов, представленные в редакцию в 1994-95 гг.

В работах, помещенных в сборнике, наибольшее внимание уделено исследованию и улучшению свойств карбамидоформальдегидных связующих для производства древесностружечных плит с улучшенными эксплуатационными свойствами (атмосферостойких, нетоксичных).

Разрабатываются вопросы снижения горючести плит и пластиков путем применения новых эффективных огнезащитных средств, снижения материалоемкости и энергозатрат в производстве древесностружечных и древесноволокнистых плит, исследуется влияние поверхности древесины на свойства древесных композиционных материалов, приводятся сведения о новых плитных материалах для производства мебели и перспективных видах их отделки.

Материалы сборника разнообразны по тематике и могут представлять практический интерес для научных и инженерно-технических работников деревообрабатывающей и смежных отраслей промышленности.

УДК 674.815-41

Л. П. Коврижных, Ш. Г. Степанян, Ю. А. Айзикова  
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЛАМИНОКАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ В ПРОИЗВОДСТВЕ АТМОСФЕРОСТОЙКИХ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

*Изложены результаты исследований условий получения меламинокарбамидных смол при смешивании меламинового предконденсата и карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15. Показано, что при массном соотношении меламинового предконденсата и карбамидной смолы, равном 50:50, полученное связующее обладает необходимой скоростью и степенью отверждения, обеспечивает получение прочных, водостойких и атмосферостойких плит пониженной токсичности.*

Строительные древесностружечные плиты обычно изготавливают на основе фенолоформальдегидных смол. Мировой опыт производства плит специального назначения показал эффективность использования меламинокарбамидных смол (МКФС) не только при отделке ДСП, но и в качестве связующего. В настоящее время в России проектируется несколько заводов по производству меламина, что позволит решить проблему дефицитности меламина. Основное преимущество МКФС перед фенольными смолами – значительно меньшая продолжительность прессования ДСП и, следовательно, более высокая производительность технологического оборудования.

В данной работе представлены результаты исследования связующего, полученного совмещением меламиноформальдегидного предконденсата с карбамидоформальдегидной смолой КФ-МТ-15.

Меламиновый предконденсат (МК) синтезировали при мольном соотношении меламин : формальдегид = 1:2 при температуре 90°C, pH реакционной смеси 8,4...8,5 в течение 10...120 мин. Полученный предконденсат смешивали с карбамидоформальдегидной смолой, предварительно нагретой до 50°C, и перемешивали в течение 40...60 мин, поддерживая температуру около 50°C. Количество меламинового предконденсата варьировали от 30 до 50% от массы абсолютно сухого связующего. Отвердитель – 2% хлорида аммония от массы абсолютно сухого связующего.

Исследования показали, что при увеличении продолжительности конденсации меламина с формальдегидом содержание метилольных групп в предконденсате остается практически постоянным, но вдвое снижается содержание свободного формальдегида (табл. 1), т. е. в этот период происходит процесс образования метилольных производных и одновременно их конденсация с образованием трехмерной структуры полимера. При массном соотноше-



нии карбамидной смолы (КФС) с меламинавым конденсатом 50:50 связующее имело минимальное содержание свободного формальдегида и наибольшее количество метилольных групп при использовании МФК десятиминутной конденсации.

Таблица 1

Влияние продолжительности конденсации меламина с формальдегидом на свойства МФКС (МФС: КФС=50:50)

Продолжительность конденсации, мин	Содержание сухих веществ в связующем, %	Содержание групп $\text{CH}_2\text{OH}$ , %		Содержание свободного $\text{CH}_2\text{O}$ , %		Вязкость связующего, с (ВЗ-4)	Время желатинизации при 100°C, с	Содержание водорастворимых веществ, %
		в конденсате	в связующем	в конденсате	в связующем			
10	65	11,78	9,58	1,80	0,55	32	63	21
30	65	11,80	7,12	1,50	0,88	46	65	20
60	65	12,86	6,35	0,90	1,03	51	67	19
120	65	11,40	8,30	0,90	1,38	55	67	28

\* Образцы связующего отверждены при 100°C в течение 5 мин.

Поэтому целесообразно применять меламинавый предконденсат с малым временем конденсации, пока не произошло образование большого числа пространственных структур. В этом случае меламинакарбамидное связующее имело вязкость на уровне 32 с и содержание водорастворимых веществ в отвержденных смолах на уровне 20%.

С целью определения оптимального содержания меламинавого конденсата в связующем исследовали композиции при массном соотношении МФК : КФС = 30 : 70; 40 : 60 и 50 : 50 (табл. 2).

Результаты испытаний показали, что уменьшение количества меламинавого конденсата в композиции связующего до 30-40% привело к замедлению процесса отверждения связующего и снижению степени поликонденсации полимера. Была сделана попытка использовать для снижения токсичности связующего дополнительной порции карбамида (5...7% от массы меламина). Карбамид вводили при смешивании меламинавого конденсата с карбамидной смолой. Удалось снизить содержание свободного формальдегида в связующем с 0,5 до 0,3% без ухудшения других свойств связующего при введении 5% дополнительного карбамида. Дальнейшее увеличение содержания карбамида в связующем нецелесообразно, поскольку связано с замедлением процесса отверждения связующего. Указанные композиции связующего содержали в качестве отверждающего агента хлорид аммония в количестве 2% от массы абсолютно сухого связующего. Для сравнения использовали комплексный отвердитель, содержащий равные количества сульфата аммония и углекис-

пина, который был разработан ранее для отверждения фенольных смол.

Было установлено, что в присутствии комплексного отвердителя достигается та же степень отверждения связующего, что и в случае введения хлорида аммония, о чем свидетельствуют данные о времени отверждения и содержании водорастворимых веществ в отвержденном полимере (табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические свойства связующего, содержащего  
меламиновый предконденсат и карбамидную смолу

Композиция связующего, %			Концентрация су- хих ве- ществ, %	pH	Вяз- кость, с (ВЗ-4)	Время жела- тини- зации при 100°С, %	Содержание, %		Содер- жание водо- раство- римых веществ
МФК	КФС	Доп.					свобод- ного CH <sub>2</sub> O	групп CH <sub>2</sub> OH	
		ба- мид							
30	70	-	65	18,9	32	110	0,50	8,6	24,0
40	60	-	65	18,9	35	80	0,56	8,0	22,4
50	50	-	65	19,0	40	71	0,51	7,8	20,5
50	50	5	66	19,0	37	77	0,30	8,1	19,7
50	50	7	67	18,9	38	95	0,16	8,0	31,3
-	100	-	65	17,8	35	65	0,32	6,2	24,8
50*	50	-	65	18,9	39	75	0,50	9,0	19,7

\* Отвердитель - 2% сульфата алюминия и уротропина.

На основе рассмотренных выше композиций меламинокарбамидного связующего были изготовлены лабораторные образцы однослойных древесностружечных плит: расход связующего составил 12% от массы абсолютно сухой древесины, температура прессования 165...170°С, продолжительность прессования - 0,3 мин/мм. Для сравнения были изготовлены плиты с фенолоформальдегидной смолой СФЖ-3014: температура прессования 180°С, продолжительность - 0,5 мин/мм. Древесностружечные плиты испытывали по стандартной методике, длительную водостойкость определяли после испытаний в воде при 20°С в течение 20 суток, атмосферостойкость - по величине остаточной прочности при статическом изгибе после 2 ч кипячения в воде, токсичность - перфораторным методом испытаний.

Сравнение полученных результатов испытаний плит показало, что меламинокарбамидное связующее обеспечивает ДСтП прочность и водостойкость на уровне фенольных смол (табл. 3). При введении дополнительного количества карбамида и комплексного отвердителя эмиссия формальдегида снижается до 4,8 мг/100г плиты,

Таблица 3

Композиция связующего, %		Отвердитель	Плотность, кг/м <sup>3</sup> , ДСП	Предел прочности, МПа		Набухание, %		Предел прочности при статическом изгибе, МПа, после 2 ч кипячения	Эмиссия формальдегида, мг/100 г
МФК	КЭС			при статическом изгибе	при растяжении перпендикулярно плоскости	за 24 ч	за 20 суток		
40	60	-	746	20,9	0,21	28,7	56,2	3,0	16,9
50	50	-	750	23,2	0,31	19,6	42,6	4,0	15,4
50	50	5	750	24,0	0,37	18,0	46,0	4,2	12,2
50	50	5	743	28,4	0,54	18,0	30,0	6,9	4,8
Фенолоформальдегидная смола ОФШ-30Г4		-	740	22,4	0,36	24,6	36,2	4,6	3,0

при этом остаточная прочность плит после 2 ч кипячения возрастает до 6,9 МПа, т.е. практически достигает требований, предъявляемых действующим стандартом к атмосферостойким древесностружечным плитам. Но необходимо отметить, что при совмещении меламинового конденсата с карбамидной смолой необходимо относительно высокое содержание меламина — не менее 30% от массы абсолютно сухого связующего. Поэтому следующим этапом исследований будет разработка композиции и условий синтеза меламинокарбамидных смол для нетоксичных атмосферостойких плит при минимальном возможном содержании меламина в синтезируемом связующем.

УДК 674.815-41

Н. И. Преденна, Л. П. Коврижных  
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

## ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНОКАРБАМИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

*В статье приведены результаты исследований условий модификации лигносульфонатов различного варочного основания с целью использования при синтезе лигнокарбамидных смол. Установлено, что предварительное гидроксиметилирование лигносульфонатов позволяет использовать их вместо 30% карбамида. Полученное связующее позволяет получать прочные и водостойкие плиты пониженной токсичности.*

С целью расширения сырьевой базы связующих для древесностружечных плит и снижения их себестоимости, а также повышения качества и уменьшения токсичности материала были разработаны композиция и условия синтеза лигнокарбамидоформальдегидных смол для древесностружечных плит.

Многочисленные попытки использовать различные лигносульфонаты при синтезе лигнокарбамидных смол были в основном неудачны. Основная проблема заключалась в проведении поликонденсации полимеров различной химической природы. В то же время хорошо известно, что лигнины в определенных условиях взаимодействуют с формальдегидом и аминоксоединениями [1, 2]. Ограничения накладываются условиями синтеза карбамидных смол, поэтому условия модификации ЛС и свойства конечного продукта модификации разрабатывали применительно к условиям синтеза карбамидоформальдегидной смолы КО-МТ-15.

С целью повышения реакционной способности лигносульфонатов различного варочного основания их подвергали гидролизу в мягких условиях (рН 5...10, температура 20...90°C, продолжи-

тельность 10...60 мин). Выбор величины pH лигносульфонатов при проведении реакции с формальдегидом объясняется тем, что именно в этом диапазоне отмечено наибольшее количество связанного формальдегида (рис. 1), которое определяли по разности между количеством введенного и остаточного формальдегида в реакционной системе методом потенциометрического титрования с гидроксиламином.

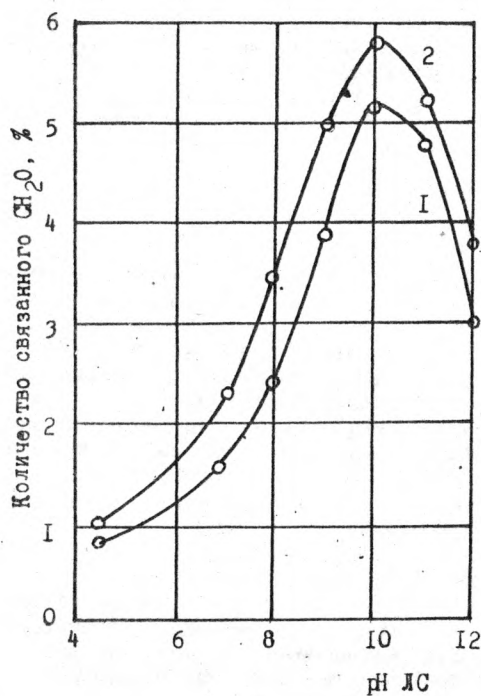


Рис. 1. Влияние pH раствора лигносульфонатов натрия на количество связанного формальдегида:  
1 – ЛССа-На; 2 – ЛСNa

Обработку формальдегидом (гидроксиметилирование) лигно-сульфонатов различного варочного основания проводили с целью повышения их реакционной способности при совместной поликонденсации с карбамидоформальдегидным конденсатом. Поэтому при выборе условий модификации ЛС учитывали необходимость сохранения их потенциальной возможности к дальнейшему взаимодействию с формальдегидом в процессе синтеза лигнокарбамидного связующего (табл. 1).

Таблица 1

Условия гидроксиметилирования лигносульфонатов

Вид ЛС (рН 10,5)	Количество введенного формальдегида, %	Температура реакции, °С	Продолжительность реакции, мин
ЛССа-Na	6	95	5
ЛСNa	10	80	5
ЛСNH <sub>4</sub>	15	60	15

При синтезе лигнокарбамидного связующего модифицированные лигносульфонаты вводили взамен всей или половины порции карбамида к полученному предконденсату смолы КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88), т.е. 30 или 15% от общей массы карбамида в рецепте смолы, и завершали конденсацию связующего при температуре 60...65°C в течение 40...60 мин.

Анализ физико-химических свойств синтезированных связующих показал, что все композиции с модифицированными лигносульфонатами имели необходимую скорость и степень отверждения, отличались хорошими клеящими свойствами, при этом жизнеспособность связующих превышала 20 ч (табл. 2). В качестве контроля использовали карбамидоформальдегидную смолу КФ-МТ-15 и лигнокарбамидную смолу с лигносульфонатами с рН 10 без последующего гидроксиметилирования. В последнем случае отмечено значительное увеличение времени желатинизации связующего - 105 с и снижение прочности склеивания (табл. 2). Это подтверждает более высокую эффективность введения модифицированных лигносульфонатов при поликонденсации с карбамидоформальдегидным конденсатом.

Сравнение дериватограмм связующих, синтезированных с гидроксиметилированными лигносульфонатами, и контрольной смолы показало, что процесс отверждения проходит в том же температурном интервале. Рассчитанная величина кажущейся энергии активации составила для композиции лигнокарбамидного связующего 42 кДж/моль, для контрольной смолы - 54 кДж/моль (рис. 2).

Таблица 2  
Физико-химические свойства лигнокарбамидного связующего

Вид модифицированных ЛС	Количество ЛС, % от массы	Содержание сухого остатка связующего, %	pH связующего	Условная вязкость (ВЗ-4)	Время желатинизации, при		Содержание, %		Количество веществ, растворимых в воде, %	Предел прочности при сдвиге, МПа
					100°С, с	при 20°С, ч	свободного CH <sub>2</sub> O	групп CH <sub>2</sub> OH		
МЛС-NH <sub>4</sub>	50	61,8	8,6	40	62	20	0,16	20,9	18,1	5,6
	100	59,6	8,8	38	70	26	0,21	14,9	20,3	5,7
МЛС-Na	50	62,4	6,9	38	62	21	0,20	20,1	17,6	5,9
	100	61,2	7,6	36	74	24	0,23	17,4	19,1	5,5
МЛС-Ca-Na	50	65,5	10,1	44	65	22	0,22	20,1	17,0	5,0
	100	61,5	9,3	46	70	25	0,30	16,4	18,3	5,2
ЛС-Na (pH 10), не обработанный ботанный формальдегидом	50	62,8	10,0	46	105	30	0,31	11,3	21,5	3,2
	Контр. смола КФ-МТ-15	64,8	7,5	49	64	9	0,22	23,6	18,6	3,4

\* Лигносульфонаты обрабатывали 10%-ным раствором гидроксида натрия и проводили гидросиметлирование в выбранном режиме.  
 \*\* Образцы связующего были отверждены в течение 5 мин при 100°С.  
 \*\*\* Полоски фанеры склеены в прессе при 120°С в течение 10 мин при удельном расходе связующего 30 г/м<sup>2</sup>.

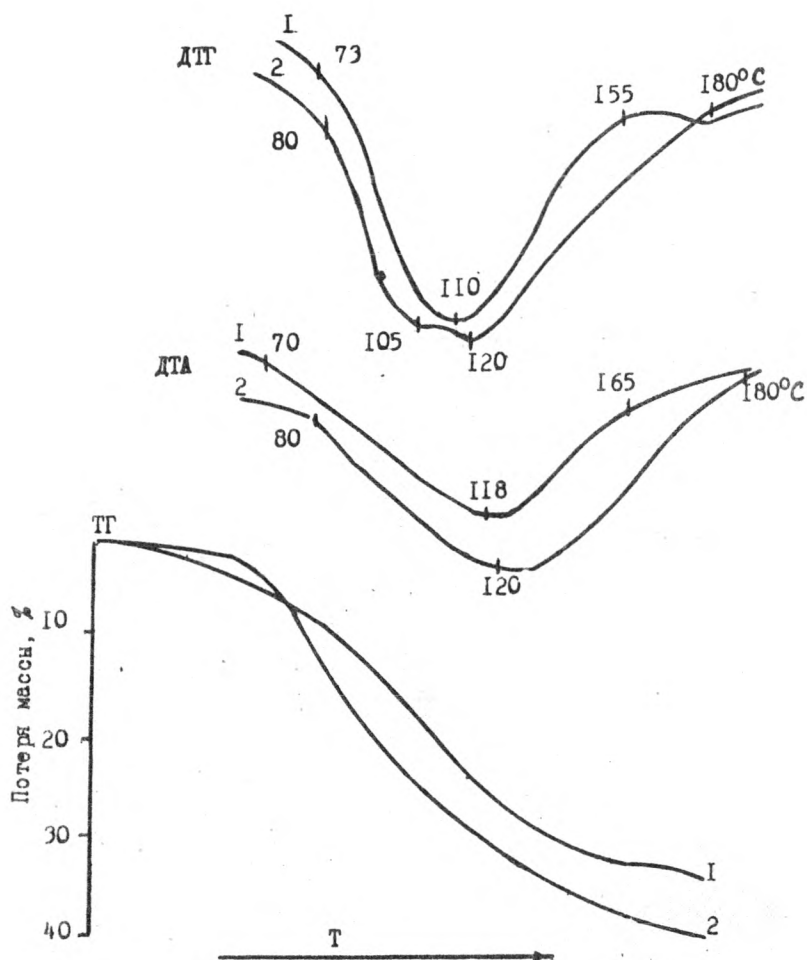


Рис. 2. Дериwатограммы связующих: 1 - карбамидоформальдегидная смола КФ-МТ-15; 2 - лигнокарбамидное связующее, содержащее гидроксиметилированные лигносульфонаты натрия взамен 100% дополнительной порции карбамида при синтезе ЛКФС



Условия снятия дериватограмм: навеска 150 мг, скорость нагрева 5°/мин, чувствительность ДТГ и ДТА 1/5, эталон –  $Al_2O_3$ , среда – воздух.

На основе синтезированных лигнокарбаминоформальдегидных смол были изготовлены древесностружечные плиты. Условия изготовления плит: температура прессования  $165 \pm 5^\circ C$ , максимальное удельное давление 2,0 МПа, продолжительность прессования 0,3 мин/мм.

Испытания древесностружечных плит показали (табл. 3), что использование композиции лигнокарбамидного связующего с лигносульфонатами на аммонийном основании ( $ЛСNH_4$ ), обработанными формальдегидом по выбранному режиму, обеспечивает плитам помимо необходимых значений прочности и водостойкости, снижение токсичности до уровня класса эмиссии E1.

Таблица 3  
Физико-механические свойства ДСтП на основе лигнокарбамидного связующего

Показатели свойств ДСтП	Вид модифицированных ЛС			Плиты с ЛС <sub>Na</sub> (рН 10, не обработанные $CH_2O$ )	Контрольная смола КФ-МТ-15
	ЛС <sub>NH<sub>4</sub></sub>	ЛС <sub>Na</sub>	ЛС <sub>Ca-Na</sub>		
Плотность плит, кг/м <sup>3</sup>	$\frac{740}{745}$	$\frac{750}{750}$	$\frac{740}{750}$	740	746
Предел прочности, МПа:					
при статическом изгибе	$\frac{21,8}{22,0}$	$\frac{21,5}{20,8}$	$\frac{21,6}{19,6}$	20,2	19,6
при растяжении перпендикулярно пласти	$\frac{0,36}{0,40}$	$\frac{0,36}{0,31}$	$\frac{0,38}{0,30}$	0,26	0,33
Разбухание за 24 ч, %	$\frac{18,0}{21,0}$	$\frac{19,0}{21,4}$	$\frac{17,4}{23,1}$	32,0	20,0
Эмиссия формальдегида, мг/100 г плиты	$\frac{7,1}{9,6}$	$\frac{14,6}{20,0}$	$\frac{13,4}{19,3}$	30,4	15,4

\* В числителе – значения показателей для плит со связующим, содержащим 50% МЛС, в знаменателе – 100% МЛС от массы дополнительной порции карбамида.

Для композиций с модифицированными лигносульфонатами натриевого и кальций-натриевого оснований также отмечено снижение эмиссии формальдегида. Применение негидроксиметилированных лигносульфонатов ухудшило значения прочности и водостой-

кости ДСП, при этом токсичность материала возросла до 30,4 мг/100 г плиты.

Приведенные результаты исследований позволяют сделать вывод, что лигнокарбамидное связующее, синтезированное на основе карбамида, формальдегида и модифицированных лигносульфонатов, обеспечивает получение древесностружечных плит пониженной токсичности с показателями прочности и водостойкости, удовлетворяющими требованиям действующего стандарта. При этом не требуется изменения режима получения древесностружечных плит.

## Литература

1. Bialski A.M., Bradfokd H., Lewis W.G., luthe C.E. Lignosulfonate Polymerization-Effect of Cross-linking Agents// J. of Polymer Sci.-1986,-№31.- С. 1363-1372.
2. Крутько Н.П., Шуляковская О.В., Можейко Ф.Ф. Коллоидно-химические свойства лигносульфонатов, модифицированных азотсодержащими соединениями// Химия древесины.-1988,-№6.-С. 79-82.

УДК 674.815-41

*Н.И. Коршунова, С.В. Крохун*  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

*Показана возможность модификации карба-  
мидоформальдегидных смол в процессе синтеза  
фенолсодержащими надсмольными водами. При  
этом получают смолы с пониженной токсич-  
ностью и временем желатинизации, повышенной  
реакционной способностью и термогидролити-  
ческой устойчивостью. Одновременно происхо-  
дит обесфеноливание надсмольных вод. Дре-  
весностружечные плиты на основе модифициро-  
ванных смол по токсичности относятся к  
классу Е2.*

Карбамидоформальдегидные смолы (КФС), применяемые в качестве связующих и клеев в производстве древесных плитных материалов, наряду с ценными свойствами имеют и существенные недостатки: высокую токсичность, низкую термическую и гидролитическую устойчивость после отверждения. Поэтому актуальной остается проблема получения новых КФС с улучшенными свойствами, которая решается в двух направлениях: модификацией промышленных КФС и синтезом карбамидоформальдегидных олигомеров пу-

тем совместной поликонденсации карбамида с формальдегидом и другими соединениями. При выборе модификатора исходят не только из химической возможности его использования, но и доступности, стоимости и перспектив использования.

В представленной работе предпринята попытка модификации КФС в процессе синтеза фенолом и фенолсодержащими вторичными продуктами – надсмольной водой производства фенолоформальдегидных смол с целью извлечения из нее ценных компонентов (фенола и формальдегида) и получения КФС с улучшенными свойствами: повышенной реакционной способностью, гидролитической устойчивостью и пониженной токсичностью.

Синтез проводили по технологии производства смолы марки КФ-0, количество вводимого модификатора составляло 5% от массы первой порции карбамида, при этом сокращалось количество второй порции карбамида на стадии доконденсации. Фенол вводили на второй и третьей (после вакуум-сушки) стадиях. Исследовали свойства смол, регламентированные ГОСТ 14231-88, и некоторые другие свойства: содержание массовой доли метилольных групп, термогидроустойчивость отвержденных смол. Анализировали также образующуюся при вакуум-сушке надсмольную воду на содержание в ней фенола и формальдегида. Полученные результаты представлены в таблице.

Следует отметить, что применение фенола в качестве модификатора уменьшает содержание свободного формальдегида в образцах смол КФ-0(2) и КФ-0(3), увеличивает содержание метилольных групп и снижает время желатинизации по сравнению с образцами контрольной смолы. При этом несколько снижается содержание свободного формальдегида в надсмольной воде.

Применение в качестве модификатора фенола в виде фенолсодержащей надсмольной воды (в таком количестве, чтобы в нем содержалось 5% фенола по отношению к первой порции карбамида) возможно только на второй стадии перед вакуум-сушкой. Свойства образцов смолы КФ-0-5ФК(НВ) по сравнению со свойствами контрольного образца смолы КФ-0 изменяются в том же направлении, что и у смол, модифицированных фенолом. Наблюдается снижение содержания свободного фенола и формальдегида во вторичной надсмольной воде, полученной на стадии вакуум-сушки, по сравнению с водой, использованной для модификации.

Для более полного связывания реакционноспособных компонентов и дальнейшего снижения содержания свободных фенола и формальдегида в образующейся при синтезе надсмольной воде была введена стадия кипячения реакционной массы. Это привело к увеличению доли реакционноспособных метилольных групп, снижению времени желатинизации, повышению вязкости образцов смол. Происходит обесфеноливание применяемой в качестве модификатора надсмольной воды: содержание свободного формальдегида уменьшилось с 4,5% у контрольной до 2,4% у надсмольной воды от образцов смолы КФ-0-5ФК и до 1,6% у смолы КФ-0-5ФК(НВ), а со-

Свойства модифицированных смол

Марки смол *	Показатели							
	Сухой остаток, %	Вяз- кость по ВЗ-4, с	Время желати- низации, с	Содержание, %		Содержание в над- смольной воде, %		Гидролитичес- кая устойчи- вость (содер- жание фор- мальдегида),%
				свобод- ного фор- мальдеги- да	мети- лльных групп	формаль- дегида	фенола	
КФ-0	64	46	86	0,10	12	4,5	-	52,4
КФ-С-5Ф(2)	61	27	62	0,04	18	2,7	1,1	-
КФ-0-5Ф(3)	67	77	67	0,02	16	3,6	0,9	-
КФ-0-5Ф(НВ)	59	30	71	0,025	13	3,4	1,4	-
КФ-0-5ФК	66	52	59	0,20	17	2,4	2,0	36,4
КФ-0-5ФК(НВ)	62	39	68	0,08	15	1,6	0,3	26,2

\* В обозначениях марок смол принято: 5Ф - 5% фенола, цифры 2 и 3 - стадии синтеза,  
НВ - надсмольная вода, К - стадия кипячения.

держание фенола уменьшилось с 4,2% в исходной надсмольной воде до 2% у КФ-О-5ФК и 0,3% у КФ-О-5ФК(НВ).

Термогидролитическая устойчивость, определенная по массе сухого остатка после кипячения отвержденных образцов смол и массе перешедшего в раствор формальдегида, у модифицированных смол увеличивается более чем в два раза по сравнению с контрольной.

С использованием в качестве связующего модифицированных смол в лабораторных условиях были изготовлены древесностружечные плиты (ДСтП) и исследованы их свойства. Предел прочности всех образцов ДСтП превышает требуемые ГОСТ 10632-89 значения. Наиболее высокие показатели у образцов на связующем КФ-О-5ФК и КФ-О-5ФК(НВ). Снижение токсичности ДСтП (метод WKI, температура 60°C, выдержка 4 ч) на 20-30% наблюдается при использовании связующих, полученных с применением в качестве модификатора надсмольной воды.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о целесообразности использования в качестве модификатора при синтезе КФС фенолсодержащих надсмольных вод. При этом модифицированные смолы менее токсичны, более реакционноспособны, хорошо смешиваются с водой, имеют повышенную термогидроустойчивость в отвержденном состоянии. За счет участия в реакциях смолообразования происходит частичная очистка надсмольных вод, в них снижается содержание свободных фенола и формальдегида. Модифицированные смолы позволяют получать ДСтП класса токсичности Е2.

УДК 674.815-41:630.824.834

*Ю. И. Литвинец, В. М. Балакин, А. В. Торицин*  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНАМИ**

*Изучена модификация карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15 полиэтиленполиаминами марки А в процессе ее синтеза. Определено оптимальное количество модификатора и показано, что при введении 6% полиэтиленполиаминов выделение формальдегида из древесностружечных плит на основе модифицированной смолы менее 10 мг/100 г плиты при сохранении высоких физико-механических показателей плит.*

В настоящее время для производства древесностружечных плит (ДСтП) применяется в основном карбамидоформальдегидная смола (КФС) марки КФ-МТ-15. Смола КФ-МТ-15 получается при

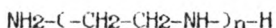
мольном соотношении карбамид : формальдегид = 1:1,2, ее применение позволяет получить ДСТП класса эмиссии формальдегида Е2. Дальнейшее снижение токсичности ДСТП на основе этой смолы возможно только с помощью специальных мероприятий: применения акцепторов формальдегида и специальных добавок, модификаторов, отвердителей и др. [1]. Применение этих средств на предприятиях-производителях ДСТП не всегда возможно и целесообразно, так как требует установки дополнительного оборудования, изменений в технологии и, как правило, ухудшает физико-механические показатели ДСТП.

Поэтому перспективным направлением снижения токсичности ДСТП является химическая модификация КФС в процессе их синтеза, которая осуществляется на заводах-изготовителях смол. Модифицированные смолы позволяют получать ДСТП пониженной токсичности без ухудшения их свойств.

Основные требования к модификаторам: способность участвовать в реакции сополиконденсации с карбамидом и формальдегидом; содержать группы, легко реагирующие с формальдегидом; способность улучшать структуру смолы. Этим требованиям наиболее полно отвечают полиэтиленполиамины (ПЭПА) различного строения. Применение полиаминов как добавки к готовой смоле с целью снижения токсичности известно, однако не дает высокого эффекта из-за необходимости применения гидрохлоридов ПЭПА (ПЭПА в виде оснований замедляют отверждение смолы) [2].

Применение ПЭПА разных марок (А, Б, В, Г) в качестве модификаторов при синтезе КФС с мольным соотношением карбамид : формальдегид = 1:1,3 и выше изучено нами ранее [3], подтверждено снижение выделения формальдегида из ДСТП до 14...16 мг/100 г плиты, причем наибольший интерес с точки зрения снижения токсичности представляют ПЭПА марки А.

Химическое строение ПЭПА марки А (ПЭПА А) в достаточной мере условно можно представить следующей общей формулой:



Из полиаминов линейного строения преобладают диэтилен-триамин (ДЭТА,  $n=2$ ) – 60...70%, этилендиамин (ЭДА,  $n=1$ ) и триэтилентетрамин (ТЭТА,  $n=3$ ) – 2...10%, а также высокомолекулярные амины ( $n>5$ ) – 4...6%. Наряду с линейными содержатся разветвленные полиамины (10...11%) и производные пиперазина, N-β-аминоэтилпиперазина и др. Наличие в составе ПЭПА А линейных полифункциональных аминов обуславливает соответствие его всем требованиям, предъявляемым к модификаторам.

С целью снижения токсичности ДСТП нами была изучена модификация ПЭПА марки А карбамидоформальдегидной смолы КФ-МТ-15. ПЭПА вводили на начальной стадии процесса добавлением к формалину вместо раствора гидроокиси натрия, нейтрализуя одновременно формалин. Так как полиэтиленполиамины легко реагируют с формальдегидом, образуются метилольные производные полиаминов,

которые участвуют затем в реакции конденсации с карбамидом и формальдегидом. Дальнейшая конденсация проводилась в стандартных условиях синтеза карбамидоформальдегидных смол при переменных значениях pH, доконденсацией с дополнительной порцией карбамида мольное соотношение карбамид : формальдегид доводилось до 1:1,2.

Для определения оптимального количества модификатора были синтезированы смолы с 2, 4, 6 и 8% ПЭПА от массы первой порции карбамида, заменяющие соответствующее количество карбамида. Стандартные характеристики (средние для 3...5 образцов) смол, определенные по ГОСТ 14231-88, приведены в табл. 1.

По данным табл. 1 модифицированные смолы имеют более высокую смешиваемость с водой, меньшее содержание свободного формальдегида (что имеет положительное значение для применения) и повышенное время желатинизации при 100°C.

Так как стандартные показатели КФС не характеризуют их реальную токсичность в составе ДСтП, были изготовлены и испытаны лабораторные образцы однослойных ДСтП на основе модифицированных смол, характеристика которых приведена в табл. 1.

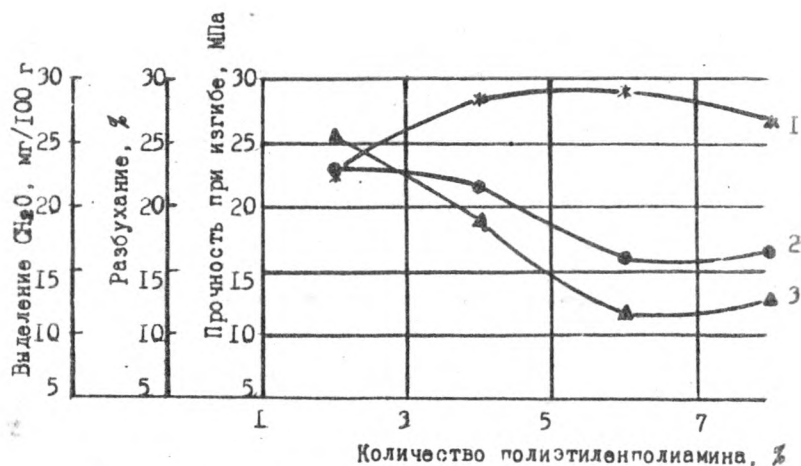
Таблица 1

Физико-химические показатели КФС,  
модифицированных ПЭПА марки А

Показатель	Значение показателя для смол, модифицированных ПЭПА в количестве, %			
	2	4	6	8
Внешний вид	Однородная суспензия от светло-желтого до желтого цвета			
Массовая доля сухого остатка, %	64,4	62,7	60,0	64,3
Условная вязкость при 20°C по ВЗ-4, с	84	60	65	80
Время желатинизации:				
при 100°C, с	83	95	72	98
при 20°C, ч	36	36	36	36
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,13	0,10	0,10	0,04
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция	1:3	1:4	1:10	1:10

ДСтП изготавливали в следующих условиях: расход смолы - 12%; отвердитель - 20%-ный раствор хлорида аммония, расход - 1%; температура прессования - 150°C, давление - 2 МПа, время вы-

держки – 0,5 мин/мм толщины плиты. Физико-механические показатели ДСтП определяли по ГОСТ 10632–88, выделение формальдегида из плит – по методу WKI при 60°C в течение 4 ч. По средним результатам, приведенным к плотности 700 кг/м<sup>3</sup>, построены зависимости физико-механических показателей ДСтП от количества ПЭПА, добавленного в смолу при ее синтезе (см. рисунок).



Зависимость физико-механических показателей ДСтП от количества полиэтиленполиамины: 1 – прочность при изгибе; 2 – разбухание; 3 – выделение формальдегида

Из рисунка видно, что с увеличением количества ПЭПА в смоле значительно снижается выделение формальдегида из плит (практически до 10 мг/100 г плиты) и улучшаются физико-механические показатели плит. Оптимальное количество ПЭПА составляет 6%, так как большее его количество уже не дает снижения выделения формальдегида.

Для подтверждения стабильности свойств модифицированной смолы с 6% ПЭПА было синтезировано в одинаковых условиях пять образцов смол (табл. 2) и испытаны ДСтП на их основе, полученные в вышеприведенных условиях (табл. 3).

Результаты табл. 2 подтверждают, несмотря на определенный естественный разброс показателей, свойства модифицированной смолы.



Таблица 2

Физико-химические показатели КФС,  
модифицированных 6% ПЭПА марки А

Показатель	Значение показателя для смол				
	1	2	3	4	5
Массовая доля сухого остатка, %	66,6	69,8	60,5	76,6	59,5
Условная вязкость при 20°C по ВЗ-4, с	42	62	49	72	66
Время желатинизации: при 100°C, с	62	75	90	81	86
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,05	0,07	0,06	0,06	0,05
Предельная смешиваемость смолы с водой, при которой наблюдается коагуляция	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10

Прочность ДСтП (табл. 3) достаточно высокая, в то же время разбухание по толщине несколько выше требований ГОСТ для плит марки Б.

Таблица 3

Физико-механические показатели ДСтП на основе  
модифицированных смол при плотности 700 кг/м<sup>3</sup>

Показатель	Значение показателя для ДСтП на основе КФС				
	1	2	3	4	5
Предел прочности при изгибе, МПа	24,8	27,6	18,2	23,1	30,6
Разбухание по толщине за 24 ч, %	24,9	27,1	19,5	29,5	25,5
Выделение формальдегида, мг/100 г	10,8	7,8	12,3	6,3	9,9

Выделение формальдегида из плит в большинстве случаев меньше 10 мг/100 г плиты.

Полученные результаты подтверждают перспективность моди-

фикации смолы КФ-МТ-15 полиэтиленполиамины марки А с целью снижения токсичности древесностружечных плит.

## Литература

1. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных плит. - М.: Лесн. пром-сть, 1984. - 80 с.
2. Балакин В. М., Глухих В. В., Кузовников В. А. Исследования влияния различных добавок на токсичность древесностружечных плит // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Свердловск, 1987. - С. 74-78.
3. А. с. 1735312 СССР, МКИ С08 G 12/40. Способ получения модифицированной мочевиноформальдегидной смолы / В. М. Балакин, Ю. И. Литвинец, В. В. Глухих, А. С. Суров, Н. В. Литвинова, Н. И. Коршунова (СССР). N 4762487/05; Заявл. 27.11.89; Опубл. 23.05.92, Бюл. N 19.

УДК 674.815-41

*Н. И. Коршунова, Т. Г. Новоселова*  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ДОКОНДЕНСАЦИИ НА СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ НА ИХ ОСНОВЕ**

*Исследовано влияние длительности и температуры стадии доконтденсации смолы КФ-МТ-15 на ее свойства, стабильность при хранении и свойства ДСтП на ее основе. Показано, что при увеличении времени доконтденсации следует снижать температуру.*

Повышение физико-механических свойств древесностружечных плит (ДСтП) и снижение их токсичности достигается за счет использования в качестве связующих более качественных карбамидоформальдегидных смол (КФС). КФС с улучшенными свойствами получают путем создания новых или совершенствованием существующих технологий поликонденсации карбамида с формальдегидом.

Целью представленной работы является нахождение оптимальных условий процесса доконтденсации смолы марки КФ-МТ-15 по непрерывной технологии, осуществляемой по технологической схеме [1] в трех каскадно расположенных реакторах. При этом стадии щелочной и кислой конденсации проводятся в аппаратах с объемом 6 м<sup>3</sup>, а стадия доконтденсации в аппарате объемом 16 м<sup>3</sup>, что

при непрерывной подаче реакционной массы автоматически увеличивает время процесса доконденсации.

Для нахождения оптимальных условий процесса доконденсации варьировались два фактора: температура (60, 45, 30°C) и время (80, 120, 180 мин). В качестве контрольного образца была синтезирована смола при стандартных условиях доконденсации: 60°C и 40 мин. У всех синтезированных образцов смол были исследованы физико-химические свойства, результаты представлены в таблице.

Как видно из приведенных данных, при увеличении времени стадии доконденсации от 40 до 180 мин при всех исследованных температурах в пределах каждой из них наблюдаются следующие тенденции изменения физико-химических свойств:

- сухой остаток смолы практически не изменяется и находится в пределах  $70 \pm 2\%$ ;

- условная вязкость смол с увеличением времени доконденсации незначительно нарастает, время желатинизации также увеличивается;

- массовая доля свободного формальдегида сохраняется примерно на одном уровне, за исключением времени процесса 180 мин, при котором в смоле наблюдается увеличение количества свободного формальдегида до 0,17...0,19%;

- массовая доля метилольных групп изменяется незначительно и находится в пределах 7,7...8,4%;

- с увеличением времени доконденсации ухудшается липкость с 10 до 7 с;

- происходит снижение предельной смешиваемости смолы с водой от 1:6 до 1:4.

Снижение температуры доконденсации в пределах одинакового времени процесса приводит к изменениям свойств образцов олигомеров:

- сухой остаток практически не зависит от температуры доконденсации, его значения лежат в пределах  $70 \pm 2\%$ ;

- условная вязкость и время желатинизации имеют тенденцию к уменьшению;

- массовая доля свободного формальдегида при низких температурах доконденсации остается в пределах допустимых значений;

- массовая доля метилольных групп сохраняется на уровне 7,1...8,4%;

- липкость смол со снижением температуры процесса повышается;

- предельная смешиваемость смолы с водой увеличивается с 1:4 до 1:6.

Таким образом, очевидно, что снижение температуры и увеличение времени доконденсации приводит к некоторому изменению химических процессов, что выражается в небольшом, но заметном

Физико-химические свойства олигомеров

Показатели х	Условия доконденсации, °С/мин									
	60/40	60/80	60/120	60/180	45/80	45/120	45/180	30/80	30/120	30/180
Массовая доля сухого остатка, %	$\frac{71}{74}$	$\frac{68}{71}$	$\frac{70}{75}$	$\frac{70}{71}$	$\frac{70}{72}$	$\frac{70}{71}$	$\frac{70}{73}$	$\frac{70}{73}$	$\frac{69}{74}$	$\frac{72}{74}$
Массовая доля свободного формальдегида, %	$\frac{0,11}{0,06}$	$\frac{0,11}{0,06}$	$\frac{0,11}{0,07}$	$\frac{0,19}{0,11}$	$\frac{0,15}{0,09}$	$\frac{0,14}{0,08}$	$\frac{0,17}{0,11}$	$\frac{0,14}{0,09}$	$\frac{0,12}{0,09}$	$\frac{0,12}{0,08}$
Массовая доля метилольных групп, %	$\frac{7,7}{5,8}$	$\frac{7,8}{5,5}$	$\frac{7,4}{6,1}$	$\frac{8,1}{7,1}$	$\frac{7,4}{5,2}$	$\frac{7,1}{5,0}$	$\frac{8,4}{5,7}$	$\frac{7,2}{5,1}$	$\frac{7,2}{5,3}$	$\frac{7,8}{5,2}$
Вязкость условная по ВЗ-4, с	$\frac{60}{90}$	$\frac{63}{103}$	$\frac{62}{105}$	$\frac{65}{97}$	$\frac{65}{92}$	$\frac{65}{97}$	$\frac{67}{-}$	$\frac{55}{82}$	$\frac{57}{-}$	$\frac{62}{93}$
Время желатинизации при 100°С, с	$\frac{135}{147}$	$\frac{150}{160}$	$\frac{150}{160}$	$\frac{180}{180}$	$\frac{150}{155}$	$\frac{150}{155}$	$\frac{180}{180}$	$\frac{150}{155}$	$\frac{150}{160}$	$\frac{150}{155}$
Липкость, с	10	8	7	7	10	8	7	13	10	8
Пределная смешиваемость с водой в соотношении по объему	$\frac{1:6}{1:5}$	$\frac{1:5}{1:5}$	$\frac{1:5}{1:4}$	$\frac{1:4}{1:4}$	$\frac{1:5}{1:4}$	$\frac{1:5}{1:4}$	$\frac{1:5}{1:5}$	$\frac{1:6}{1:5}$	$\frac{1:6}{1:4}$	$\frac{1:6}{1:4}$

\* Показатели свойств олигомеров после изготовления приведены в числителе, через месяц после изготовления - в знаменателе.

изменении свойств олигомеров. Вне зависимости от условий синтеза свойства всех полученных образцов практически удовлетворяют требованиям ГОСТ [2].

Исследована стабильность свойств олигомеров при хранении в комнатных условиях, свойства смол через месяц после изготовления приведены в таблице. С течением времени произошло незначительное увеличение свободного остатка, увеличилась условная вязкость. Следует отметить, что нарастание вязкости наблюдается в меньшей степени у образцов, полученных при более низких температурах. Время желатинизации увеличивается на 5...10 с, предельная смешиваемость смолы с водой уменьшается на одну единицу. Как и ожидалось, с течением времени произошло уменьшение массовой доли свободного формальдегида в 1,5...2 раза, сократилось также количество метилольных групп. В общем все смолы обладают высокой стабильностью при хранении, она тем выше, чем при более низких температурах доконденсации получены олигомеры.

Физико-механические свойства однослойных ДСтП, изготовленных в лабораторных условиях с использованием в качестве связующих синтезированных смол, имеют небольшой разброс и не существенно отличаются от свойств плит на контрольной смоле. Токсичность всех образцов плит, определенная методом WKI (60°C, время выдержки при температуре 4 ч), находится в пределах 13...15 мг/100 г плиты и позволяет отнести ДСтП к классу токсичности E2.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности в случае вынужденного увеличения времени стадии доконденсации снизить температуру, что приводит к получению смол с требуемыми свойствами, стабильных при хранении и пригодных в качестве связующих веществ в производстве ДСтП.

## Литература

1. Доронин Ю. Г., Мирошник С. Н., Свиткина М. М. Синтетические смолы в деревообработке. - М.: Лесн. пром-сть, 1987.
2. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. - Введ. 01.07.89. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 22 с.

УДК 678.652'41'21:674.815-41

*В. В. Глухих, В. Г. Бурядин, В. Б. Воят,  
Э. Б. Лобанова*  
(Уральская государственная лесотехническая  
академия)

# **ВЛИЯНИЕ СТАРЕНИЯ КАРБАМИДНЫХ СМОЛ НА ИХ СВОЙСТВА И СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ**

*Исследованы два промышленных образца карбамидоформальдегидных смол с молярным соотношением Ф:К, равным 1,18 и 1,51, полученных по непрерывной жидкофазной технологии. Установлено, что при длительном их хранении происходит рост содержания метилольных групп и снижение концентрации третичных амидных групп, в то время как содержание свободного формальдегида практически не изменяется. Изменения функционального состава КФС при длительном ее хранении приводит к увеличению вязкости смолы и времени желатинизации.*

Для большинства марок карбамидоформальдегидных смол (КФС), используемых в производстве древесных плит, гарантийный срок хранения не превышает двух месяцев [1]. Из практики работы промышленных предприятий известны многочисленные случаи, когда КФС значительно изменяли свои свойства и в более короткие сроки. В условиях нестабильного промышленного производства в нашей стране важное значение приобретает изменение свойств КФС при их длительном хранении, в том числе за пределами гарантийных сроков хранения смол. Причины же нестабильности свойств КФС еще мало изучены. По мнению немецких ученых [2], особенно важно исследование стабильности при хранении смол, полученных при пониженном общем молярном избытке формальдегида к карбамиду (Ф : К).

Целью данной работы являлась оценка изменений функционального состава, физико-химических и технологических свойств КФС при их хранении, исследование влияния этих изменений на свойства древесностружечных плит (ДСП).

Для исследований были взяты промышленные образцы смол, произведенных производственным кооперативом "Полимер" (г. Нижний Тагил) по непрерывной жидкофазной технологии с Ф : К, равном 1,51 (образец N 1) и 1,18 (образец N 2), которые хранились в комнатных условиях при температуре  $(18 \pm 3)^\circ\text{C}$ . Различие в образцах Ф : К обеспечивалось массой второй порции карбамида, вводимого на стадии доконденсации по технологии синтеза смолы марки КФ-МТ-15.

Средние арифметические значения результатов определения показателей физико-химических свойств КФС (при двух повторных измерениях) приведены в табл. 1. Средние арифметические значения свойств лабораторных образцов однослойных ДСтП толщиной 16 мм, изготовленных при традиционных технологических режимах [3] из нефракционированной древесной стружки, полученной на станках ДС-7 из смеси древесины лиственных и хвойных пород в равном соотношении, приведены в табл. 2. С каждым образцом смолы изготавливалось по два образца ДСтП. Результаты определения функционального состава КФС методом ИК-спектроскопии [4] с учетом содержания азота в смолах по Кьельдалю [5] приведены на рис. 1...3.

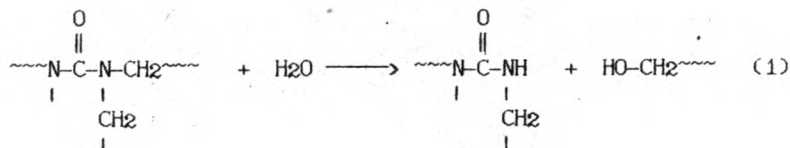
Анализ полученных результатов экспериментов показывает, что снижение соотношения  $\Phi : K$  в КФС за счет увеличения количества карбамида, вводимого при их синтезе на стадии доконденсации, ухудшает стабильность свойств смол при длительном хранении. В течение гарантийного срока хранения (45 суток) смола с  $\Phi : K = 1,18$  (N 2) удовлетворяет всем требованиям ТУ 6-06-12-88.

Однако через 14 недель после изготовления смолы значительно ухудшаются ее показатели вязкости и времени желатинизации при 100°C по ГОСТ 14231-88. В эти же сроки заметно падает скорость желатинизации и у смолы с  $\Phi : K = 1,51$  (N 1).

Данные табл.1 и рис.1...3 говорят о том, что при хранении КФС динамика изменения концентраций их основных функциональных групп различна.

Учитывая, что содержание свободного формальдегида в КФС практически не изменяется при их хранении до 16 недель (табл.1), можно считать, что колебательный характер изменения концентрации метилольных (рис. 1) и амидных групп (рис. 2) в смолах обусловлен соотношением скоростей реакций гидролиза и конденсации [6].

Падение концентрации третичных амидных групп (ТА) и рост концентрации метилольных групп (МГ) в КФС при хранении смол до 12 недель можно объяснить преобладанием реакций гидролиза:



Показатели физико-химических свойств КЭС по ГОСТ 14231-88

Таблица 1

Параметр	Значение показателя образца смолы при сроке ее хранения, недели										
	№ 1					№ 2					
	I	9	I2	I4	I6	I	9	I2	I4	I6	
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,26	0,24	0,26	0,33	0,11	0,15	0,14	0,18	0,19	0,11	
Массовая доля сухого остатка, %	69	70	68	68	75	73	73	69	68	75	
Условная вязкость по ВЗ-4, с	65	75	66	69	65	51	75	72	90	213	
pH	9,1	8,7	-	-	-	8,0	7,6	-	-	-	
Время желатинизации при 100°C, с	60	57	62	118	213	70	75	69	133	152	



Показатели физико-механических свойств древесностружечных плит  
Таблица 2

Показатель	Значение показателя ДСП при сроке хранения образца смолы, недели									
	№ 1					№ 2				
	I	9	12	14	16	I	9	12	14	16
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	751	733	761	684	711	730	751	780	681	697
Предел прочности при изгибе, МПа	33	33	33	47	40	30	32	30	39	30
Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа	1,61	1,17	-	-	-	1,69	1,06	-	-	-
Разбухание по толщине за 24 ч, %	17	19	17	29	13	23	24	23	32	50
Водопоглощение за 24 ч, %	62	53	62	89	70	67	56	67	81	62

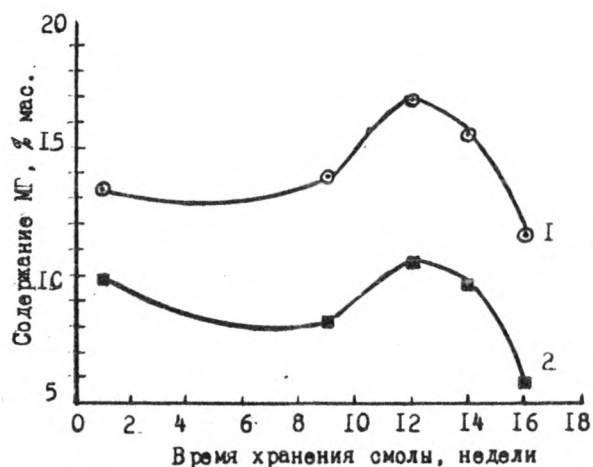


Рис. 1. Влияние времени хранения КФС на содержание метилольных групп в образцах смол : 1 - N 1; 2 - N 2

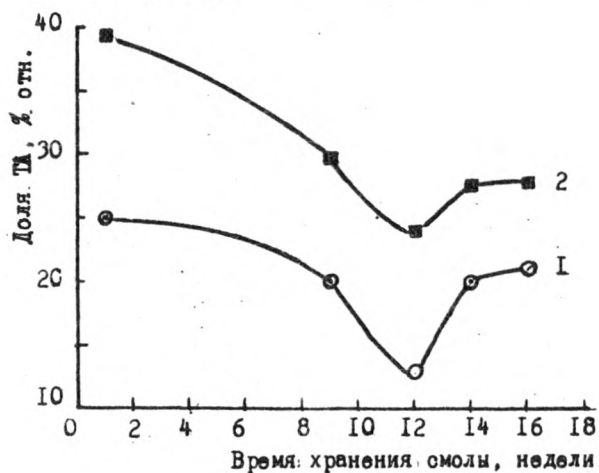


Рис. 2. Влияние времени хранения КФС на долю третичного азота в амидных группах : 1 - N 1; 2 - N 2

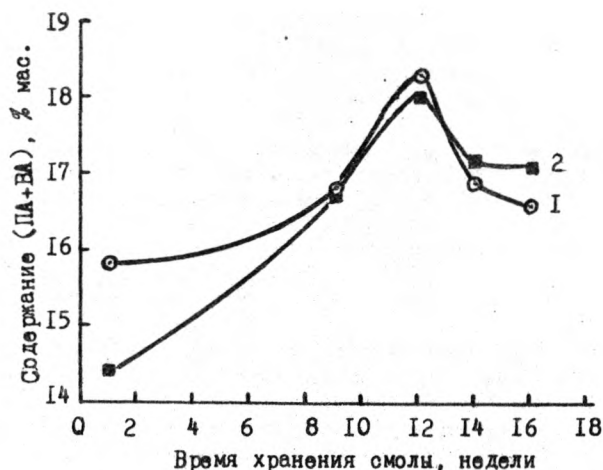
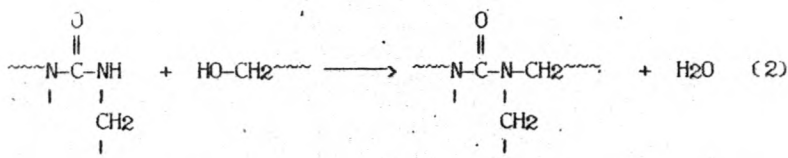


Рис. 3. Влияние времени хранения КФС на содержание первичных и вторичных амидных групп в образцах смол : 1 — N 1; 2 — N 2

После 12 недель хранения смол в них, видимо, преобладают реакции конденсации, в том числе:



Это приводит к росту в КФС концентрации третичных амидных групп, уменьшению концентрации метилольных групп и увеличению сухого остатка (табл. 1). Измерения, выполненные по методике работы [7], показывают прирост сухого остатка смол на 10...15% при их длительном хранении.

Несмотря на значительное различие содержания общего азота в образцах смол N 1 и N 2 (соответственно 21,02 и 23,71% мас.), через 9 недель хранения у них становится примерно одинаковой (рис. 3) концентрация первичных и вторичных амидных групп (ПА+ВА).

Поэтому можно считать, что при длительных сроках хранения этих образцов КФС на скорость их отверждения заметное влияние оказывает только концентрация метилольных групп. Подтверждением этому могут служить данные по времени желатинизации смол при 100°C с 1% хлорида аммония (табл. 1).

Однако, если сравнить функциональный состав и время желатинизации каждой КФС в разные сроки их хранения, то можно отметить следующее. Смола N 1 через 14 недель ее хранения, имея большее содержание свободного формальдегида, метилольных групп, а также первичных и вторичных амидных групп, по сравнению со "свежей" смолой (через 1 неделю хранения), желатинизируется при 100°C вдвое медленнее. Аналогичная картина наблюдается и для смолы N 2.

Изменения функционального состава образца N 2 сопровождаются, а образца N 1 не сопровождаются изменениями вязкости смол при 20°C.

Оценивая полученные результаты, а также литературные данные [1], можно полагать, что не только химическое, но и физическое строение КФС влияет на свойства смол.

Влияние старения КФС на физико-механические свойства ДСТП проявляется также за пределами гарантийного срока хранения смол (табл. 2). Этому влиянию подвержены только показатели предела прочности ДСТП при растяжении перпендикулярно пласти плиты и разбухания плит по толщине (для смолы с низким значением  $\Phi : K$ ). Эти факты являются еще одним свидетельством [1] тому, что данные показатели свойств ДСТП, из всех других показателей физико-механических свойств плит, являются наиболее чувствительными к химическому строению КФС.

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что карбамидоформальдегидные смолы при хранении могут значительно изменять свой функциональный состав и это необходимо учитывать при оценке влияния КФС на технологию получения и свойства древесных композиционных материалов.

## Литература

1. ГОСТ 14231-88. Смолы карбамидоформальдегидные. Технические условия. - Введ. 01.07.89. - М.: Изд-во стандартов, 1988. - 22 с.
2. Schriever E., Roffael E. Veränderung von formaldehydarmen UF-Harzen bei der Alterung // Adhesion. - 1988. - Vol. 32. - N 5. - S. 19-20, 23-24.
3. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит / В. М. Балакин, В. В. Глухих, Ю. Ю. Горбунова и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межуз. сб. науч. тр. - Свердловск: УПИ, 1986. - С. 98-106.
4. Изучение процесса отверждения промышленных образцов карбамидоформальдегидных олигомеров методом ИК-спектроскопии /

Н. И. Коршунова, В. В. Глухих, С. А. Орлов, В. М. Балакин // Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн. -1992.- № 3.-С. 97-101.

5. Анализ конденсационных полимеров /Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина, Н. А. Хачапуридзе.-М.: Химия, 1984.-296 с.

6. Пшеницина В. П., Молоткова Н. Н., Шабдаш А. Н. О колебании концентрации метилольных групп при отверждении мочевино-формальдегидных олигомеров // Высокомолекул. соед. Б.-1986.-Т. 28,- № 6.-С. 403-405.

7. Christensen G. Analysys of functional groups in amino resin//Progr. Org. Coat.-1980.-Vol.8.-P. 211-239.

УДК 674.815-41

*Н. И. Коршунова, Н. Г. Козлова, В. М. Балакин*  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ КАЧЕСТВА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

*Исследованы свойства и функциональный состав промышленных карбамидоформальдегидных смол двух марок, связующего на их основе и свойства древесностружечных плит. Установлена линейная зависимость некоторых свойств ДСтП от свойств связующего.*

Свойства карбамидоформальдегидных смол, применяемых в качестве связующих в производстве древесностружечных плит (ДСтП), должны соответствовать требованиям ГОСТ или ТУ. Опыт определения физико-механических показателей и токсичности образцов ДСтП промышленного производства показал, что они часто изменяются в значительных пределах при использовании смол одной марки, но различных партий. Можно предположить, что этому способствует нестабильность свойств карбамидоформальдегидного связующего (КС).

Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи свойств смол и связующих на их основе со свойствами ДСтП в условиях производства Тавдинского фанерного комбината.

Объектами исследования являлись карбамидоформальдегидные смолы марок КФ-0 и КФ-0,15 собственного изготовления комбината с конечным молярным соотношением при синтезе  $\text{Ф} : \text{К}$  1,3 и 1,2 соответственно и связующее на их основе, которое получали смешением смол КФ-0 и КФ-0,15 в соотношении по массе 1:4. Свойства смол и связующего на их основе определяли согласно требованиям ГОСТ 14231-88, а также определяли содержание метилольных групп и липкость. Трехслойные ДСтП получали в следующих условиях:

отвердитель ОХА из расчета 2,5% сухого вещества к сухому остатку смолы вводили только в связующее внутреннего слоя;

расход связующего во внутренний слой составлял 19,8 кг/мин в наружный слой – 17,6 кг/мин;

температура плит пресса 160°C, время выдержки в горячем прессе 0,39 мин/мм толщины готовой плиты, удельное давление прессования – 0,55...0,75 кг/см<sup>2</sup>.

Были исследованы свойства всех партий карбаминоформальдегидных смол, произведенных в цехе смол в течение 10 суток, и обнаружено, что наблюдается довольно большой разброс значений показателей свойств разных партий для каждой марки смолы (табл. 1). Это может свидетельствовать о недостаточном соблюдении технологических режимов производства смол. Возможно также влияние качества сырья и условий его хранения на предприятии.

Таблица 1

Свойства карбаминоформальдегидных смол

Смола	Коэффициент рефракции	Время желатинизации, с	Вязкость по ВЗ-4, с	Смешиваемость с водой
КФ-0	1,460...1,463	40...62	41...55	1:4...1:6
КФ-0,15	1,437...1,444	38...57	24...39	1:2

Подготовка КФС в производстве ДСП включает разбавление ее водой до определенной концентрации. Использование рабочего раствора связующего, составленного из двух марок олигомеров – вакуумированного (КФ-0) и невакуумированного (КФ-0,15), позволяет исключить разбавление смолы водой, сократить объем загрязненных надсмольных вод со стадии вакуум-сушки, уменьшить расход пара и электроэнергии.

Свойства связующего представлены в табл. 2. Сухой остаток изменяется в пределах 4% и составляет (54±2)%, вязкость связующего находится на уровне вязкости смолы КФ-0,15, по времени желатинизации и смешиваемости с водой связующее соответствует принятым в производстве ДСП нормам. Содержание свободного формальдегида колеблется в довольно широких пределах от 0,04 до 0,2% и не находится в соответствии с массовой долей метилольных групп в КФС. Липкость связующего достаточно низкая, что вполне согласуется с его низкой вязкостью.

На основе КФС получены ДСП и определены их физико-механические показатели по ГОСТ 10634-88 и токсичность перфораторным методом по ГОСТ 27678-88.

Полученные данные обработаны методами математической статистики на ЕС-1841. Найдено, что коэффициенты вариации плотности разных партий ДСП изменяются в пределах 4,7...8,8%; проч-

ности при статическом изгибе – 8,0...22,3%; прочности при растяжении перпендикулярно пласти – 10,1...21,2%; разбухания – 8,8...25,4%. Из этих данных следует, что физико-механические показатели ДСтП разных партий существенно различаются, что может быть связано с несовершенством технологического процесса, отсутствием механизма одновременного смыкания плит пресса, качеством древесного сырья и связующего.

Предпринята попытка найти взаимозависимость между свойствами КФС и свойствами ДСтП на их основе (табл. 2). Для этого определены коэффициенты в уравнениях линейной регрессии и коэффициенты корреляции. Сравнение величин фактически полученных при расчетах коэффициентов корреляции между показателями свойств связующего и свойств ДСтП на их основе с критическими значениями коэффициентов корреляции определенного количества исследуемых пар значений показывает, что в большинстве случаев такая корреляция отсутствует. Линейная зависимость свойств ДСтП от свойств связующего наблюдается между массовой долей метилольных групп и разрушающим напряжением при изгибе и растяжении ДСтП (этот факт лишний раз подтверждает определяющую роль метилольных групп в формировании пространственной структуры полимера), а также между вязкостью связующего и разбуханием ДСтП, временем отверждения связующего и разбуханием плит, липкостью и вязкостью связующего.

Низкие фактические значения коэффициентов корреляции и отсутствие линейной зависимости между другими исследуемыми свойствами, по нашему мнению, связаны с большим разбросом свойств ДСтП, являющимся следствием не только качества связующего, но и других не учтенных нами технологических факторов, технического уровня производства, а также небольшого объема выборки.

Были исследованы изменения физико-химических свойств и функционального состава карбамидоформальдегидных смол во времени (табл. 3). При хранении смол обеих марок (вакуумированной и невакуумированной) в условиях лаборатории при температуре  $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$  в той или иной мере изменяются все показатели свойств. Возрастает вязкость тем значительнее, чем продолжительнее срок хранения. Уменьшается массовая доля свободного формальдегида, снижается смываемость с водой, несколько уменьшается величина pH. Наблюдается также снижение массовой доли метилольных групп. Изменение липкости носит колебательный характер.

Структурные изменения, происходящие при старении смол, обнаруживаются также по данным ИК-спектроскопии. Установлено постепенное уменьшение содержания метилольных групп, монометилкарбамида и третичного азота.

Характер изменения физико-химических показателей и структурные изменения карбамидоформальдегидных смол свидетельствуют о неоднородности происходящих при старении процес-

Таблица 2  
Свойства карбамидоформальдегидного связующего и древесностружечных плит на его основе

Свойства связующего										Свойства ДСП		
Обра- зец	К <sub>р</sub>	ВЗ-4, °	Т <sub>ж</sub> , °C	СмH <sub>2</sub> O	Массовая доля		Дил- кость, °C	ρ, кг/м <sup>3</sup>	σ <sub>и</sub> , МПа	δ <sub>р</sub> , МПа	ΔS, %	Перфораторное значение, кг/100 г
					ОФ	МГ						
1	1,442	31	66	1:2	0,04	13,5	-	688	14,7	0,5	11,7	-
2	1,443	32	64	1:2	0,10	15,0	-	724	12,0	0,4	11,6	-
3	1,447	33	63	1:2	0,05	14,9	-	738	14,7	0,6	9,3	-
4	1,446	33	67	1:2	0,14	10,2	4,2	751	17,5	0,7	13,1	22,4
5	1,448	33	56	1:2	0,15	9,8	5,2	726	16,7	0,6	8,5	20,2
6	1,442	39	60	1:2	0,20	8,7	4,1	760	21,2	0,9	8,9	16,7
7	1,441	29	65	1:2	0,06	8,5	2,9	733	16,9	0,7	10,2	19,4
8	1,446	31	61	1:2	0,09	8,8	3,2	760	18,5	0,7	11,4	11,5
9	1,445	25	55	1:4	-	11,9	2,9	762	19,1	0,7	9,8	19,0
10	1,446	28	56	1:4	-	12,2	1,4	753	18,5	0,6	10,9	10,6
11	1,445	28	51	1:2	-	12,7	2,3	787	20,3	0,8	8,2	

Примечание.

К<sub>р</sub> - коэффициент рефракции; ВЗ-4 - условная вязкость по ВЗ-4; Т<sub>ж</sub> - время желатинизации при 100°C; См $\text{H}_2\text{O}$  - смешиваемость с водой; СФ и МГ - содержание свободного формальдегида и метиловых групп;  $\rho$  - плотность;  $\sigma_{\text{и}}$  и  $\Delta S$  - предел прочности при изгибе и растяжении;  $\Delta S$  - разбухание по толщине.



Таблица 3  
Изменение свойств карбамидформальдегидных смол в процессе хранения

Наименование показателя	Время выдержки, сут					
	КФ-0			КФ-0,15		
	2-10	27	70-75	2-10	33	70-75
Массовая доля сухого остатка, %	64	63	64	56	55	57
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,35	0,22	0,21	0,24	0,15	0,15
Вязкость условная по ВЗ-4, с	43	52	63	34	37	36
Концентрация водородных ионов, pH	8,5	-	8,0	8,5	-	7,8
Время желатинизации при 100°C, с	36	60	58	44	72	64
Смешиваемость смолы с водой	1:3	1:1	1:1	1:2	1:1	1:1
Массовая доля метиловых групп (к сухому остатку смолы), %	21	21,4	19,2	27,8	15,4	14,0
Длительность, с	7,4	10,4	7,0	8,5	9,6	6,9
По данным ИК-спектроскопии						
массовая доля (к сухому остатку), %:						
метиловых групп	24,5	22,1	22,9	24,0	21,6	24,5
третичного азота	17,5	16,7	15,3	26,9	17,2	16,7
монометилокарбамида	24,1	23,4	20,5	32,0	32,5	27,9

сов, об одновременно и последовательно происходящих реакциях поликонденсации и деструкции. Как нами было обнаружено ранее [1,2], эти процессы сопровождаются увеличением молекулярной массы и размеров надмолекулярных ассоциатов и полидисперсности системы.

## Литература

1. Изменение свойств и функционального состава карбамидоформальдегидных олигомеров при хранении / Н.Г.Козлова, В.Н.Дубчак, Н.И.Коршунова и др. // Тезисы докл. IV Всероссийской студ. науч. конф. "Проблемы теоретич.и эксперим. химии". - Екатеринбург, 1994. - С. 149-150.
2. Структура и свойства карбамидоформальдегидных смол в процессе их старения / С.А.Вшивков, В.М.Балакин, Н.И.Коршунова и др. // Высокомолек. соед. -1995. - N 2. - С.26-31.

УДК 674-815-41

*В.Г.Бурындин, Е.Ю.Поспелова*  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОНЦЕНТРАТА И КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Изучено влияние мольного соотношения карбамид:формальдегид, рН среды и степени вакуумирования на свойства концентрата, полученного на основе технического формалина. Синтезированы карбамидные смолы на основе концентратов, изучены их свойства, а также свойства древесностружечных плит и песчаных брусков.*

Карбамидоформальдегидный концентрат (ФКК) является перспективным полупродуктом для получения карбамидоформальдегидных смол (КФС), позволяющий улучшить экологию производства и повысить производительность [1]. КФС, изготовленные на основе 37%-ного формалина, приводят к образованию сточных вод, содержащих до 5% формальдегида и 15% метанола. При переработке концентрата уменьшаются выбросы в атмосферу формальдегида при загрузке цистерны, транспортировании и его выгрузке. Содержание свободного формальдегида в концентрате составляет не более 3...4% [2]. Применение концентрированного формалина при получении концентрата позволяет исключить образование надмольных вод.

Целью данной работы является получение ФКК с использованием технического формалина и изучение возможности синтеза малотоксичных КФС на его основе.

Первым этапом исследования было нахождение условий получения ФКК. С этой целью были получены ФКК-50 (мольное соотношение формальдегид:карбамид=5:1) при различных условиях:

– конденсация карбамида с формальдегидом проведена без изменения pH (7,0...7,5);

– конденсация карбамида с формальдегидом проведена с переменной pH: первая стадия при pH = 7,0...8,0 и вторая – pH = 4,8...5,0

Полученные концентраты в дальнейшем вакуумировались соответственно до коэффициента рефракции 1,426...1,430 и 1,452...1,460. Свойства полученных концентратов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические свойства концентрата ФКК-50  
в зависимости от условий его получения

Показатель	Без вакуум-сушки		Вакуум-сушка до к.р.1,426-1,430		Вакуум-сушка до к.р.1,452-1,460	
	без изменения рН	с перемен-ной рН	без из-менения рН	с пе-ремен-ной рН	без из-менения рН	с пе-ремен-ной рН
Массовая доля су-хого остатка, %	-	-	-	-	65,0	66,5
Коэффициент рефракции	1,339	1,395	1,409	1,413	1,450	1,455
Массовая доля свободного фор-мальдегида, %	16,9	14,9	1,4	1,6	1,8	1,9
Массовая доля ме-тилольных групп, %	9,1	6,9	26,2	19,4	37,3	31,9
Смешиваемость с водой	>1:25	>1:25	>1:20	>1:20	>1:20	>1:20

При анализе полученных результатов видно, что вакуум-сушка до коэффициента рефракции 1,452...1,460 не приводит к существенному улучшению свойств, поэтому для дальнейших исследований были использованы концентраты, полученные с переменной pH и вакуумированные до коэффициента рефракции 1,426...1,460. Концентраты, полученные с переменной pH, имеют больший срок хранения (более 6 месяцев) по сравнению с концентратами без изменения pH. Кроме того, вакуумирование до коэффициента рефракции 1,426...1,430 снижает энергозатраты, уменьшает нормы расхода по формальдегиду и количество надсмольных вод.

По выбранному методу получены концентраты с мольным соотношением  $\Phi : K = 3:1$ ,  $4:1$  и  $5:1$  соответственно ФКК-30, ФКК-40 и ФКК-50. При конденсации концентратов с карбамидом получены КФС, характеристика которых приведена в табл. 2. Конденсация проводилась при  $pH=7,0...7,5$  в течение  $50...60$  мин.

Таблица 2  
Физико-химические свойства карбамидных смол на основе концентратов с различным мольным соотношением

Показатель	КФС на основе ФКК-50 с К:Ф, моль		КФС на основе ФКК-40 с К:Ф, моль		КФС на основе ФКК-30 с К:Ф, моль	
	1:1,3	1:1,15	1:1,3	1:1,15	1:1,3	1:1,15
Массовая доля сухого остатка, %	54,7	67,2	59,8	65,5	58,5	65,9
Массовая доля свободного формальдегида, %	0,45	0,73	1,36	0,61	0,47	0,17
Массовая доля метиловых групп, %	6,8	11,7	18,4	11,4	5,3	9,3
Смешиваемость с водой	>1:20	1:2	>1:20	1:2	1:12	1:3

Можно отметить, что КФС, полученные из любого концентрата до мольного соотношения  $K : \Phi = 1:1,15$ , имеют намного меньшую смешиваемость с водой, чем КФС с мольным соотношением  $1:1,3$  (см. табл. 2), что указывает на более глубокую конденсацию.

Для оценки клеящих свойств полученных КФС были изготовлены однослойные ДСТП толщиной 16 мм при традиционных технологических режимах [3] из нефракционированной древесной стружки. Результаты физико-механических испытаний ДСТП показывают, что их можно отнести к плитам с классом эмиссии E1, но они имеют низкие физико-механические свойства (табл. 3).

КФС с мольным соотношением  $K : \Phi = 1:1,3$ , имеющие высокое содержание свободного формальдегида и хорошую смешиваемость с водой, были испытаны в качестве связующих для минераловатных плит. Для их оценки были изготовлены песчаные бруски. Расход смолы составлял 3%; условия получения – температура  $180^{\circ}\text{C}$ , время 30 мин. Установлено, что прочность песчаных брусков зависит от марки ФКК, используемого для получения КФС,

Таблица 3

Физико-механические свойства древесностружечных плит  
на основе КФС с молярным соотношением К:Ф=1:1,15

Свойства ДСТП	КФС на основе ФКК-50	КФС на основе ФКК-40	КФС на основе ФКК-30
Предел прочности при статическом изгибе, МПа	17,9	15,0	15,3
Разбухание по тол- щине за 24 ч, %	53,2	42,4	27,8
Водопоглощение за 24 ч, %	121,1	104,5	66,6
Выделение фор- мальдегида, мг/100 г	12,3	7,5	7,1

Таблица 4

Физико-механические свойства песчаных брусков  
на основе КФС с молярным соотношением К:Ф=1:1,3

Свойства брусков	ККС-11	ФКК-50	КФС на ос- нове ФКК-50	КФС на ос- нове ФКК-40	КФС на ос- нове ФКК-30
Предел проч- ности при статическом изгибе, МПа	4,3	1,7	5,5	2,4	1,0
Предел проч- ности при статическом изгибе, МПа (образцы вы- держаны 3 сут при влажности 95%)	2,8	-	3,4	2,3	0,5

т.е. при уменьшении мольного соотношения  $K : \Phi$  в концентрате уменьшается прочность при статическом изгибе (табл. 4).

## Литература

1. Цфасман А.Б. Аналитический контроль в производстве карбамидных смол.-М.: Химия, 1975.
2. Анохин А.Е. Заменитель формалина при экологически чистом производстве карбамидных смол.// Деревообаб. пром-сть.- 1990.- N 12.-С. 11.
3. Исследование влияния фенолов на свойства мочевиноформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит / В.М.Балакин, В.В.Глухих, Ю.Ю.Горбунова и др.// Технологии древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. тр.-Свердловск: УПИ, 1985.- С. 98-106.

УДК 541.64:674.815

Т.С.Видрина, В.М.Балакин, Н.И.Коршунова  
В.В.Глухих  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## К ВОПРОСУ О МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ МОНОМЕРАМИ В КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРАХ

*Осуществлена проверка точности определения мольного соотношения формальдегида и карбамида в карбамидных олигомерах по методу, основанному на взаимосвязи этого соотношения и количества формальдегида, выделяющегося при отверждении смол. Показано, что метод характеризуется значительной абсолютной погрешностью определения - до 0,2 моль: моль формальдегида к карбамиду ( $\Phi:K$ ). Описан альтернативный способ оценки соотношения  $\Phi:K$  по данным элементного анализа азота и гидролиза смол фосфорной кислотой. Предложены уравнения для расчета соотношения  $\Phi:K$  в карбамидных смолах.*

Для определения мольного соотношения между карбамидом ( $K$ ) и формальдегидом ( $\Phi$ ) в товарных карбаминоформальдегидных олигомерах (КФО) в настоящее время рекомендуются две методики, изложенные в работах Анохина А.Е.[1]. Первая методика основана на абсорбции водой формальдегида, выделяющегося при отверждении определенной навески КФО, последующем анализе его содержания в абсорбтиве сульфитным методом и определения соответствующего мольного соотношения  $K:\Phi$  по калибровочному графи-

ку (рис.1). По второму методу, в отличие от первого, определяют эмиссию формальдегида при повышенной температуре из клеевого слоя, нанесенного на образец шпона.

Серия анализов, выполненных по первой методике с целью установления мольного соотношения  $K : \Phi$ , даже в пределах одних партий смол с одинаковым мольным соотношением мономеров выявила значительные расхождения в получаемых результатах (таблица). Поэтому в данной работе опробован альтернативный метод выявления мольного соотношения  $K : \Phi$ , заключающийся в определении общего содержания формальдегида и азота в КФО; проведено сравнение результатов определений по вновь апробированной методике и по первой вышеупомянутой методике.

По первичным полученным данным найдены уравнения для расчета мольного соотношения между мономерами в КФО в зависимости от соотношения  $K : \Phi$ , задаваемого в ходе синтеза, и в зависимости от количества формальдегида, выделяющегося при отверждении КФО; оценено влияние количества формальдегида, отгоняющегося с надсмольными водами, на мольное соотношение  $K : \Phi$  в КФО.

При получении КФО, необходимых для исследования, задавалось различное мольное соотношение  $K : \Phi$  – от 1:1,6 до 1:1,1. Синтез КФО осуществлялся по известным методикам [2] и инструкциям, разработанным НИИЛМ.

Определение эмиссии формальдегида из КФО при отверждении согласно рекомендациям Анохина А.Е. осуществлялось следующим образом. Готовился клеевой раствор из 50 г смолы и 0,5 г хлорида аммония; 5 г приготовленного раствора и 5,8 см<sup>3</sup> дистиллированной воды помещались в снабженную обратным холодильником круглодонную колбу емкостью 250 см<sup>3</sup>, герметично закрывающуюся пробкой. Колба с клеевым раствором опускалась в кипящую воду на 30 мин, после чего одновременно со снятием пробки через холодильник в колбу быстро вводилось около 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Осадок, полученный в результате прошедшего отверждения КФО, измельчался и отфильтровывался на бумажном фильтре. Фильтрат собирался в мерной колбе емкостью 250 см<sup>3</sup> и анализировался на содержание формальдегида путем йодометрического титрования. Выделение формальдегида при отверждении (в %) вычислялось по формуле:

$$X = \frac{(C_0 - C) \cdot K \cdot 1,5}{M},$$

где  $C_0$  и  $C$  – соответственно количество 0,1н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование холостой и рабочей пробы, см<sup>3</sup>;  $M$  – навеска смолы, г;  $K$  – поправочный коэффициент.

Общее содержание формальдегида в КФО находилось по методике [3], основанной на гидролизе КФО фосфорной кислотой, отгонке формальдегида с парами воды и йодометрическом определе-

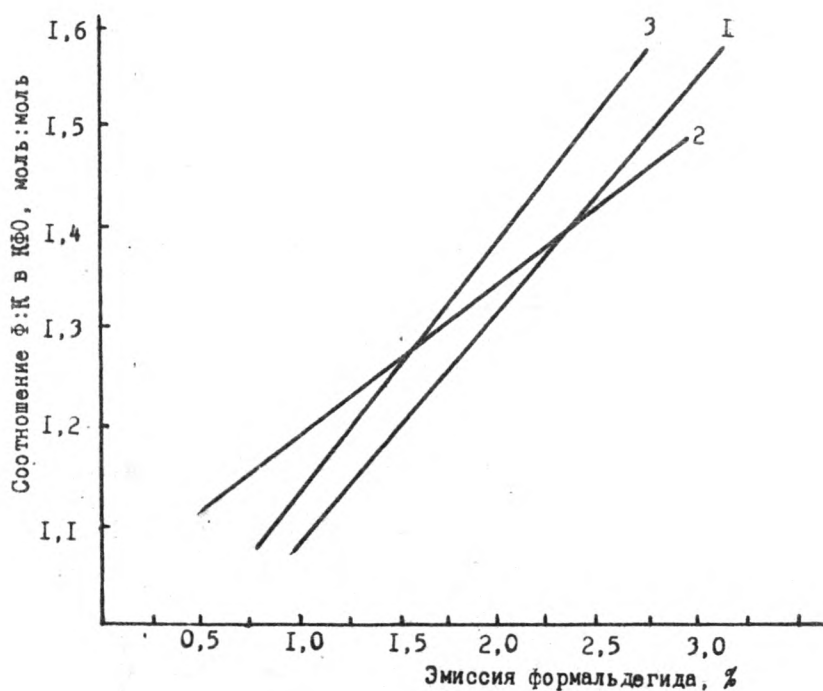


Рис. 1. Взаимосвязь между молярным соотношением Ф : К и эмиссией формальдегида из КФО при отверждении: 1 – по данным элементного анализа и разложения КФО; 2 – по калибровочному графику Анохина А. Е.; 3 – между исходным молярным соотношением Ф : К, задаваемым при синтезе, и эмиссией формальдегида при отверждении



Результаты анализа карбоамидоформальдегидных олигомеров

Шифр образ-ца КФО	Отношение ф:К, за-даваемое при син-тезе, моль:моль	Эмиссия формаль-дегида при от-вержде-ний КФО, %	Содержание азота по Кьель-далю, %	Содержание в КФО формаль-дегида, %	Соотношение ф : К, моль : моль		
					по калиб-ровочному графика АНОХИНА А.	с учетом потерь формальдегида с надсмольными водами	по данным элемент-ного анализа и разложения КФО
1-1	1,6:1	2,87	20,4	32,8	1,50:1	1,56:1	1,50:1
1-2	1,6:1	2,56			1,46:1	1,57:1	
2-1	1,5:1	2,78			1,49:1		
2-2	1,5:1	2,21	21,3	30,9	1,40:1	1,47:1	1,35:1
2-3	1,5:1	2,21			1,40:1	1,37:1	1,31:1
3-1	1,4:1	1,20	22,2	30,7	1,20:1		
3-2	1,4:1	1,74			1,32:1		
4-1	1,2:1	1,40			1,27:1	1,16:1	
4-2	1,2:1	1,32			1,55:1		
4-3	1,2:1	1,26			1,24:1	1,18:1	1,08:1
4-4	1,2:1	0,937	23,2	26,8	1,19:1	1,18:1	1,03:1
5-1	1,15:1	0,896	26,6	29,1	1,18:1	1,14:1	
5-2	1,15:1	0,95			1,19:1		
6-1	1,1:1	1,163			1,23:1	1,08:1	
6-2	1,1:1	1,11			1,22:1		
6-3	1,1:1	1,28	24,1	26,0	1,24:1	1,09:1	1,01:1

нии его в отогнанном дистилляте. Количество карбамида в КФО рассчитывалось по общему содержанию в них азота, определенному методом Кьельдаля [4]. Количество формальдегида в надсмольных водах определялось сульфитным методом по ГОСТ 1625-75.

Данные параллельных определений всех показателей обрабатывались методом математической статистики [5], уравнения, адекватно описывающие взаимосвязь между мольным соотношением  $\Phi : K$  в КФО и эмиссией формальдегида из них при отверждении или задаваемым мольным соотношением при синтезе, находились в результате линейного регрессионного анализа [5], выполненного с использованием ПЭВМ ЕС-1841.

Ошибка в определении количества формальдегида, выделяющегося при отверждении, составила 0,23%, погрешность элементного анализа азота составляла 0,4%, а общего содержания формальдегида в КФО - 0,6%.

Для подтверждения точности методики определения общего содержания формальдегида гидролизом КФО фосфорной кислотой было проведено два опыта разложения контрольного образца с известной концентрацией формальдегида. Разница в результатах определения по сравнению с контрольным образцом составила 0,03%.

Выявленные погрешности свидетельствуют о наименьшей точности метода определения количества формальдегида, выделяющегося из КФО при отверждении. Относительная погрешность этого метода составляет около 12%, тогда как у остальных методов она равна 2%.

Регрессионный анализ экспериментальных данных показал, что положительная линейная корреляция между мольным соотношением  $\Phi : K$  в КФО ( $Y$ ) и эмиссией формальдегида из КФО при отверждении ( $X$ ) существует, однако эта взаимосвязь для соотношения  $\Phi : K$ , найденного методами элементного анализа и разложения ( $Y_1$ ), отличается от таковой для соотношения  $\Phi : K$ , вытекающего из калибровочного графика ( $Y_2$ ), построенного по данным Анохина А. Е. (рис.1, уравнения (1) и (2)):

$$Y_1 = 0,841 + 0,246X : \quad (1)$$

$$Y_2 = 1,032 + 0,164X . \quad (2)$$

Расхождение в результатах определений данными методами возрастает с уменьшением мольного соотношения  $\Phi : K$ . При этом обе прямые (рис.1) не совпадают с приведенной для сравнения взаимозависимостью (уравнение (3)) эмиссии формальдегида при отверждении КФО ( $X$ ) и мольного соотношения  $\Phi : K$ , задаваемого при синтезе ( $Y_3$ ), что свидетельствует о заметных отклонениях реального мольного относительного содержания формальдегида и карбамида в КФО от исходного:

$$Y_3 = 0,853 + 0,277X. \quad (3)$$

Выявленные зависимости характеризуются коэффициентами парной корреляции ( $R_{xy}$ ) от 0,85 до 0,93.

Значительно теснее связь между мольным соотношением мономеров в КФО ( $Y_1$ ,  $Y_2$ ) и исходным мольным соотношением  $\Phi : K$ , задаваемым при синтезе ( $C$ ) (рис. 2, уравнения (4), (5)) :

$$Y_1 = -0,085 + 0,980 C ; \quad (4)$$

$$Y_2 = 0,560 + 0,559 C. \quad (5)$$

При этом более высоким коэффициентом корреляции характеризуется зависимость  $Y_1$  от  $C$  по сравнению с зависимостью  $Y_2$  от  $C$ , где  $R_{xy}$  соответственно равны 0,997 и 0,917. Это свидетельствует о большей надежности взаимосвязи между исходным соотношением  $\Phi : K$  и мольным соотношением  $\Phi : K$  в КФО, определенным по элементному анализу и разложению, нежели мольным соотношением  $\Phi : K$ , выявленным по графику Анохина А.Е., исходя из величины эмиссии формальдегида при отверждении КФО.

Согласно полученным данным (рис. 2), найденные по вновь опробованной методике реальные соотношения  $\Phi : K$  в КФО меньше исходных соотношений, заданных при синтезе. Эта разница является достаточно стабильной величиной и составляет 0,11 моль: моль при  $\Phi : K = 1,1:1,0$  и 0,12 моль: моль при  $\Phi : K = 1,6:1,0$ .

Учет количества формальдегида (2,0...2,4%), входящего в состав надсмольных вод, отгоняющихся при вакуум-сушке, лишь частично (на 0,02...0,03 моль: моль) покрывает выявленное различие (рис. 2, прямая 4). Следовательно, в процессе синтеза КФО теряется еще около 6...8%, а в общей сложности около 8...10% формальдегида от его исходной загрузки.

Таким образом, обработка и анализ полученных экспериментальных данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Метод определения мольного соотношения  $\Phi : K$  в готовых смолах по калибровочному графику, предложенному Анохиным А.Е., хотя и оперативный, но недостаточно точный вследствие значительной ошибки определения эмиссии формальдегида при отверждении КФО. Максимальная погрешность в определении соотношения  $\Phi : K$  по данному методу может составлять 0,2 моль: моль.

2. Более надежным и точным является определение  $\Phi : K$  по зависимости соотношения  $\Phi : K$  в КФО, найденного альтернативным методом разложения и элементного анализа, от исходного соотношения, задаваемого в ходе синтеза. При обеспечении точной загрузки мономеров, что возможно при периодическом способе производства, по уравнениям, выведенным в данном методе, можно с высокой точностью ( $R_{xy} = 0,997$ ) оценить мольное соотношение  $\Phi : K$  в готовых смолах.

Следует, однако, иметь в виду, что выявленные результаты и закономерности получены в лабораторных условиях по малым выборкам данных. Поэтому окончательные рекомендации по оценке мольного соотношения  $\Phi : K$  в КФО могут быть даны только после

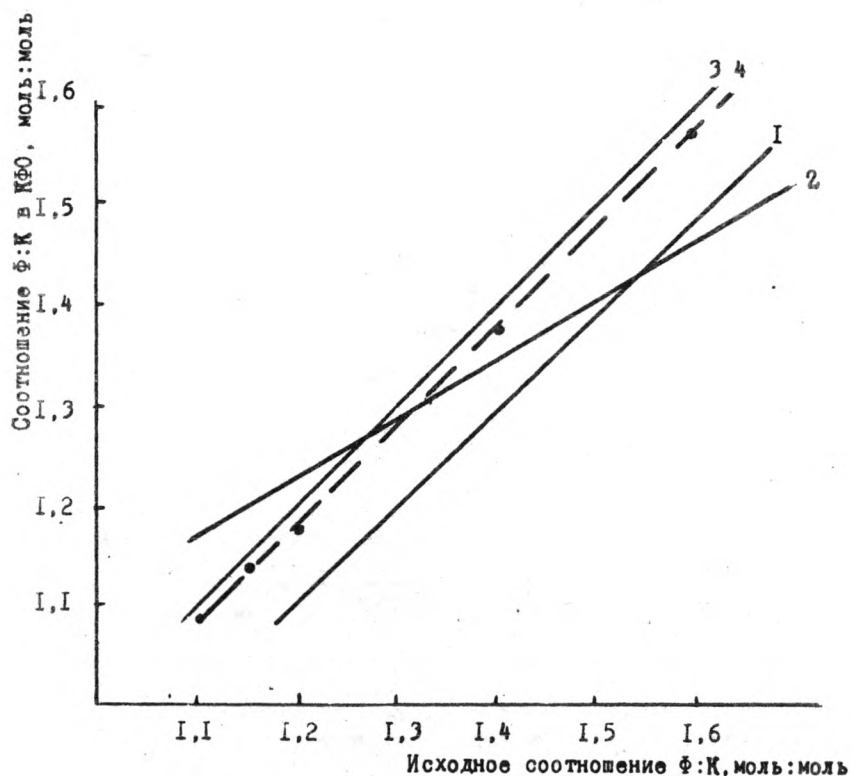


Рис. 2. Зависимость мольного соотношения  $\text{Ф} : \text{К}$  в КФО от соотношения  $\text{Ф} : \text{К}$ , задаваемого при синтезе: 1 – по данным элементного анализа и разложения КФО; 2 – по калибровочному графику Анохина А.Е.; 3 – теоретически ожидаемое без учета потерь формальдегида в ходе синтеза; 4 – теоретически ожидаемое с учетом содержания формальдегида в надсмольных водах

дополнительных циклов исследований, аналогичных описанным, в том числе в производственных условиях.

## Литература

1. Анохин А. Е., Чебоксарова З. А. Новый подход к оценке технологии производства и качества карбамидных смол // *Деревооб. пром-сть.* — 1992. — № 2. — С. 12-16.
2. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. Н. Синтетические смолы в деревообработке. — М.: Лесн. пром-сть, 1987. — 224 с.
3. Анализ конденсационных полимеров / Л. С. Калинина, М. А. Моторина, Н. И. Никитина и др. — М.: Химия, 1984. — 296 с.
4. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ: Пер. с нем. — Л.: Химия, 1981. — 624 с.
5. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. — М.: Высш. шк., 1985. — 327 с.

УДК 674.815-41

Т. С. Видрина, Т. В. Бунькова  
(Уральская государственная  
лесотехническая академия)

## ТРУДНОГОРЮЧИЕ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫЕ ПЛИТЫ КЛАССА Е1 И УСЛОВИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

*Исследован состав кубового остатка ректификации капролактама ПО "Азот". Фосфорированием по реакции Кабачника-Филдса получен антипирен на его основе. Методом математического планирования эксперимента и оптимизации найдены оптимальные условия получения трудногорючих древесностружечных плит с использованием синтезированного антипирена. Выявлено, что нанесение антипирена на стружку в количестве 4% при использовании связующего КФ-МТ-15 в количестве 10% и при поддержании температуры горячего прессования 140°C может обеспечить не только огнезащиту ДСтП, но и низкую токсичность.*

Ранее выполненными исследованиями [1] установлено, что составы на основе кубовых остатков ректификации капролактама ПО "Капролактан" (г. Дзержинск) являются эффективными антипиренами древесноволокнистых плит сухого способа производства.

Целью данной работы являлось изучение состава плава (кубового остатка ректификации) капролактама ПО "Азот" (г. Кеморо), получение и анализ антипирена на его основе, выявление

возможности использования антипирена для огнезащитной обработки древесностружечных плит (ДСтП) и поиск оптимальных условий получения трудногорючих ДСтП (о-ДСтП), обладающих одновременно малой токсичностью и комплексом физико-механических свойств, удовлетворяющих ГОСТ 10632-89.

Методами экстракции, титриметрии и прокаливания с идентификацией выделенных компонентов по температуре плавления и ИК-спектрам выявлен следующий состав плава капролактама ПО "Азот":

ϕ- капролактама.....	90,2%
Na-соль аминокaproновой кислоты.....	9,1%
NaOH.....	0,6%
неорганические соли и окислы металлов.....	0,1%

Огнезащитный состав был получен фосфорилированием плава капролактама указанного состава технической фосфористой кислотой ( $H_3PO_3$ ) и формальдегидом ( $CH_2O$ ) в солянокислой среде ( $HCl$ ) по реакции Кабачника-Филдса и последующей нейтрализацией продукта фосфорилирования аммиаком до  $pH=6,0...6,5$ . Фосфорилирование осуществлялось при следующих условиях:

мольное соотношение  $H_3PO_3:CH_2O:HCl$ :азот плава=2,5:2,5:2:1; температура -  $100^{\circ}C$ ; время реакции - 4 ч.

Ме годами высаждения в нерастворитель, гравиметрии и титриметрии установлено, что в состав полученного антипирена входят следующие компоненты:

аммонийная соль карбоксипентаметиленамино-метилефосфоновой кислоты (активная часть).....	22,4%
аммонийные соли фосфористой, фосфорной и соляной кислоты, параформ.....	17,2%
вода.....	60,4%

Симплексным методом [2], в котором изучалось влияние на горючесть, токсичность и физико-механические свойства ДСтП семи факторов (количество антипирена, количество связующего, температура и время прессования, тип и количество отвердителя и влажность стружки) предварительно была предпринята попытка выявить ориентировочную область оптимальных значений перечисленных факторов, которые обеспечили бы получение трудногорючих ДСтП с низкой токсичностью и с высокими физико-механическими свойствами. Сопоставлением результатов раздельных симплекс-экспериментов выявлено, что одновременное получение трудногорючих плит с потерей массы 13...15% класса Е2 или Е1 с эмиссией формальдегида от 7,5 до 22 мг/100 г плиты, с пределом прочности на изгиб 14...15 МПа и разбуханием от 15 до 27% возможно в следующих граничных условиях:

при использовании карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ-15 в количестве 10...13% от массы абсолютно сухой стружки; с добавкой синтезированного антипирена в количестве 4...6% (в пересчете на сухой остаток) от массы абсолютно сухой стружки; при влажности исходной стружки 5...7%; при добавке в смолу отвердителя хлорида аммония в количестве 1,5% от массы свя-

зующего: при продолжительности прессования 0,5 мин/мм толщины и стандартном давлении 2,2 МПа; при температуре плит горячего пресса от 140...150°C.

Отмечено наиболее заметное влияние на свойства ДСтП количества связующего, количества антипирена и температуры прессования.

С целью отыскания конкретного оптимального сочетания влияющих на качество ДСтП факторов был поставлен полный трехфакторный двухуровневый эксперимент (ПФЭ) с общим числом опытов, равным 8 [3].

В качестве варьируемых факторов в ПФЭ использованы количество антипирена ( $X_1$ ,  $Z_1$ ), количество связующего – смолы КО-МТ-15 ( $X_2$ ,  $Z_2$ ) и температура горячего прессования ( $X_3$ ,  $Z_3$ ), которые согласно результатам предварительно выполненных симплекс-экспериментов и литературным данным наиболее существенно влияют на свойства ДСтП.

Количество антипирена варьировалось от 4 до 8%, связующего от 10 до 14%, температура плит пресса от 140 до 160°C. Влажность исходной стружки равнялась 6,2%, расход отвердителя (хлорида аммония) составил 1,5% от массы связующего. Образцы ДСтП изготавливались при удельном давлении холодной подпрессовки 0,5 МПа, горячего прессования 2,2...2,5 МПа, времени выдержки образцов плит в горячем прессе 0,5 мин/мм толщины плиты.

Порядок и условия нанесения антипирена и связующего на стружку были аналогичны описанным в работе [4].

В указанных условиях были получены образцы огнезащищенных ДСтП (о-ДСтП) размером 200x220x16 мм с расчетной плотностью 700-750 кг/м<sup>3</sup>. Для испытаний на горючесть изготавливались образцы плит толщиной 8 мм.

В качестве выходных параметров ( $Y_1$ ) определялись следующие свойства ДСтП:

потеря массы при испытаниях методом "огневая труба" по ГОСТ 12.1.044-84 ( $Y_1$ ), выделение формальдегида из плит методом WKI ( $Y_2$ ), предел прочности при статическом изгибе ( $Y_3$ ) и разбухание по ГОСТ 10635-88 ( $Y_4$ ), а также водопоглощение плит ( $Y_5$ ).

Матрица планирования экспериментов и результаты опытов представлены в таблице.

Все образцы о-ДСтП в ПФЭ были изготовлены в двух параллелях, объем выборок по каждому из свойств плит составлял от 4 до 8 определений. Статистическая обработка результатов измерений, осуществленная на ПЭВМ ЕС-1841, выявила следующие значения среднеквадратичных ошибок определения свойств о-ДСтП: по потере массы при сжигании – 2,8%; по выделению формальдегида из плит – 2,5 мг/100 г плиты; по прочности на изгиб – 1,1 МПа; по разбуханию – 3,3%; по водопоглощению – 4,2%. В табл. 1 приведены средние значения показателей свойств о-ДСтП с учетом величин ошибок их определения.

Матрица планирования ПФЭ и результаты наблюдений

Номер опы- та	Значения варьируемых факторов						Средние результаты параллельных опре- делений свойств о-ДСтП				
	в кодированном выражении			в натуральном выражении			Поте- ря мас- сы, %	Выделе- ние фор- мальде- гида из плит, мг/100 г плиты	Предел проч- ности на из- гиб, МПа	Разбу- хание, %	Водопог- лощение, %
	Коли- чест- во ан- типи- рена	Темпе- ратура прес- сова- ния	Коли- чест- во ан- типи- рена, %	Коли- чест- во свя- зующе- го, %	Темпе- ратура прес- сова- ния, °С						
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	
1	+	+	+	8	14	160	12	9	14	26	74
2	-	+	+	4	14	160	8	14	16	28	62
3	+	-	+	8	10	160	6	13	14	32	79
4	-	-	+	4	10	160	4	21	15	33	69
5	+	+	-	8	14	140	6	28	15	25	72
6	-	+	-	4	14	140	3	9	17	18	55
7	+	-	-	8	10	140	3	17	13	35	78
8	-	-	-	4	10	140	5	10	15	27	72



Для математического описания взаимосвязи между полученными свойствами о-ДСтП и значениями варьировавшихся факторов было использовано неполное кубическое уравнение общего вида:

$$Y = b_0X_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3.$$

Согласно результатам предыдущих работ [1, 4] уравнения такого типа адекватно отражают влияние факторов на исследуемые показатели плит.

В результате регрессионного анализа выявлены следующие адекватные уравнения, описывающие величину потери массы при горении ( $Y_1$ ), уровень эмиссии формальдегида из плит ( $Y_2$ ), значения предела прочности при изгибе ( $Y_3$ ), разбухания ( $Y_4$ ) и водопоглощения ( $Y_5$ ) при варьировании перечисленных выше факторов:

$$Y_1 = 5,84 : Y_2 = 15,04 - 4,75X_1X_3 - 2,58X_2X_3 : Y_3 = 14,99 - 0,77X_1 : Y_4 = 26,87 + 2,73X_1 - 4,89X_2 : Y_5 = 70,32 + 5,53X_1 - 4,28X_2.$$

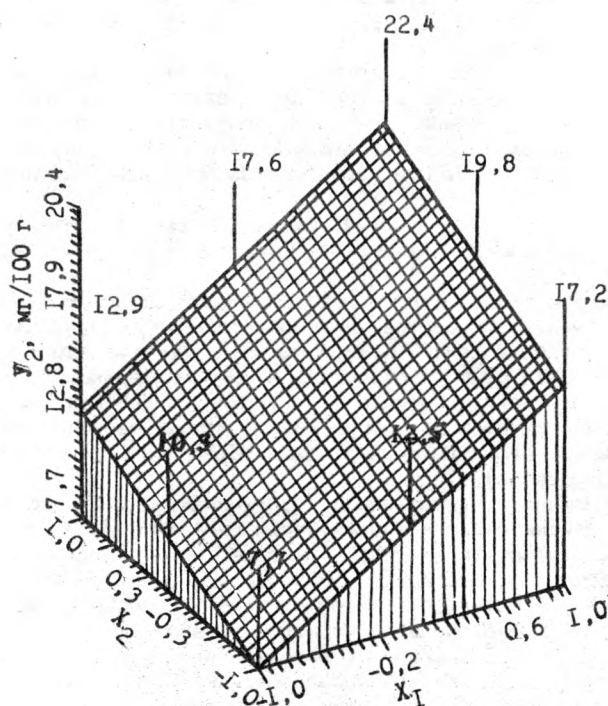
Независимость потери массы о-ДСтП от исследованных факторов, очевидно, обусловлена значительной величиной дисперсии воспроизводимости ( $S^2_{\text{воспр}}$ ) и, как следствие этого, ошибки при определении данного свойства, а следовательно, и превалированием дисперсии коэффициентов уравнения ( $S^2_{b_j}$ ) над степенью влияния факторов на потерю массы. Чтобы уловить это влияние, очевидно, необходимо увеличение объема выборки при изучении данного свойства.

Предварительный анализ найденных функций показывает наличие зависимости практически всех свойств о-ДСтП от количества вводимого антипирена ( $X_1$ ). Например, при фиксировании значений остальных факторов на нулевом уровне ( $X_2, X_3$ ) увеличение количества антипирена отрицательно сказывается на свойствах плит, а именно, ведет к небольшому снижению прочности на статический изгиб, повышению разбухания и водопоглощения. Следовательно, добавка антипирена в плиты должна быть минимальной.

Индивидуальное влияние количества связующего является положительным и сказывается в снижении разбухания и водопоглощения плит ( $Y_4$  и  $Y_5$ ), поэтому, исходя из этих данных, целесообразно повышать долю связующего в плитах.

Одновременно все варьировавшиеся факторы оказывают не только индивидуальное, но одновременно и смешанное влияние на свойства ДСтП, поэтому это воздействие неоднозначно и сложнее рассмотренного выше индивидуального. В частности, повышение содержания в плитах связующего при одновременном снижении в них количества введенного антипирена ведет к ухудшению такого свойства плит, как токсичность, т.е. к увеличению эмиссии из них свободного формальдегида (см. рисунок).

Для определения конкретного наилучшего сочетания варьировавшихся факторов была осуществлена оптимизация системы най-



Зависимость эмиссии формальдегида ( $Y_2$ ) из о-ДСтП от количества антипирена ( $X_1$ ) и количества связующего ( $X_2$ )

денных адекватных уравнений с привлечением пакета прикладных программ "Эврика".

Поиск оптимума проводился в условиях выявленного постоянства функции потери массы при одновременном ограничении значений остальных свойств о-ДСтП:

предела прочности на изгиб  $Y_3 > 14$  МПа;

эмиссии формальдегида из плит  $Y_2 < 10$  мг/100 г плиты;

разбухания  $u_4 < 33\%$ ; водопоглощения  $Y_5 < 70\%$ .

Координаты экстремальной точки функций в факторном пространстве определялись при варьировании факторов в кодированном выражении от -1 до +1 и в условиях выхода на поиск экстремума из точек со значениями факторов на минимальном, нулевом и максимальном уровнях.

В результате решения оптимизационной задачи выявлен один вариант оптимального сочетания факторов с уровнем доверия 65%: количество антипирена  $Z_1 = 4\%$ , количество связующего  $Z_2 = 10\%$ , температура прессования  $Z_3 = 140^\circ\text{C}$ .

При данных координатах оптимума расчетные значения физико-механических показателей о-ДСтП составляют:

потеря массы - 5,8 %;

эмиссия формальдегида - 7,8 мг/100 г;

предел прочности при изгибе - 15,8 МПа;

разбухание - 29 %;

водопоглощение - 69%.

Найденные значения факторов согласуются с предварительно установленными методом симплекс-экспериментов.

Представленные данные свидетельствуют о том, что в найденных оптимальных условиях получают трудногорючие плиты с потерей массы значительно меньшей 20%, относящиеся к классу токсичности E1 с выделением формальдегида менее 10 мг/100 г плиты и с комплексом физико-механических свойств, удовлетворяющих требованиям ГОСТ 10632-89.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что отход производства - кубовый остаток ректификации капролактама, который в настоящее время образуется на ПО "Азот" (г. Кемерово) в объеме 200-300 т/год и сжигается в термопечах, может применяться в качестве исходного сырья для получения эффективного антипирена ДСтП, действующего одновременно как акцептор формальдегида. При введении данного антипирена в количестве 4% от массы абсолютно сухой стружки, при использовании связующего марки КФ-МТ-15 в количестве 10%, при поддержании температуры прессования  $140^\circ\text{C}$  и при соблюдении остальных типовых режимов изготовления древесностружечных плит могут быть получены трудногорючие и низкотоксичные ДСтП класса E1.

## Литература

1. Огнезащитные составы на основе кубовых остатков производства капролактама / В.М.Балакин, Т.С.Выдрина, М.В. Бызова и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. – Свердловск, 1992. – С. 49–54.
2. Саутин С.Н. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. – Л.: Химия, 1975. – 48 с.
3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высш. школа, 1985. – 327 с.
4. Антипирены на основе отходов производства диметилфосфита и их влияние на свойства ДСП / В.М.Балакин, Т.С.Выдрина, Ю.И. Литвинец и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. – Екатеринбург, 1994. – С. 30–39.

УДК 674.815-41+678.49.91

*Ю.И. Литвинец, В.Г. Дедюхин,*

*Е.В. Смольникова*

(Уральская государственная лесотехническая академия)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧЕСТИ ОБЛИЦОВОЧНОЙ ПЛИТКИ ИЗ ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА**

*Изучена горючесть облицовочной плитки, получаемой из древесных отходов и карбами-доформальдегидной смолы, и влияние огнезащитных составов ПАФ-13А и амифол, порошковых антипиренов АП-1 и АП-2 на ее свойства. Установлено, что наиболее перспективным является антипирен АП-2 (7%) с добавкой карбамида (3%) в смолу, что обеспечивает потерю массы в огневой трубе менее 20% при отсутствии самостоятельного горения.*

Кафедрой технологии переработки пластмасс УГЛТА разработана технология производства облицовочной плитки из древесных отходов. Облицовочная плитка марки ПОД представляет собой плиточный материал размерами 150х150х6 мм, спрессованный из МДП, полученной на основе древесных отходов (опил, стружка) и син-

тетических связующих. После отделки ее поверхности цветной эмалью или синтетическим шпоном облицовочная плитка имеет хорошие декоративные свойства и может быть использована для облицовывания вертикальных поверхностей. Наряду с достоинствами (дешевизна, большие сырьевые ресурсы, простота изготовления) облицовочная плитка из МДП имеет повышенную горючесть, что ограничивает области ее применения.

Цель настоящей работы – определение показателей горючести облицовочной плитки и изучение влияния на горючесть и физико-механические свойства плитки огнезащитных средств.

Исследование горючести проводили на образцах ПОД, полученных в лабораторных условиях. МДП получали обработкой древесного опила с влажностью 4...6% карбамидоформальдегидной смолой КФ-0 или КФ-МТ-15 в количестве 15%. Прессование МДП проводили в одногнездной пресс-форме при удельном давлении 11 МПа, температуре 150°C и времени выдержки под давлением 0,5 мин/мм толщины плитки. Так как показатели горючести плитки зависят от ее плотности, исследовали образцы ПОД с расчетной плотностью 500, 700, 900 и 1100 кг/м<sup>3</sup>.

Горючесть оценивали по ГОСТ 12.1.044-84 методом "огневая труба".

Результаты определения показателей горючести ПОД различной плотности приведены на рис. 1.

По данным рис. 1 можно сделать следующие выводы:

облицовочная плитка любой плотности относится к группе горючих материалов, так как время самостоятельного горения больше 60 с, потеря массы в огневой трубе 80-85%;

при увеличении плотности увеличивается сопротивляемость ПОД огню; увеличивается время зажигания и время самостоятельного горения;

потеря массы в огневой трубе не зависит от плотности и составляет в среднем 85%, т.е. образец практически полностью сгорает.

Таким образом, очевидна необходимость огнезащиты облицовочной плитки, причем с точки зрения огнестойкости плотность плитки должна быть максимально возможной, в реальных условиях это 900-1000 кг/м<sup>3</sup>.

Для эффективной огнезащиты необходимо провести огнезащитную обработку древесных частиц огнезащитным составом или антипиреном. При выборе огнезащитного средства необходимо учитывать его влияние на физико-механические показатели плитки.

В качестве огнезащитного средства исследовали следующие продукты:

водорастворимые огнезащитные составы – реагенты: амифол раствор и ПАФ-13А; сведения об огнезащитном действии амифола и аналогах ПАФ-13А приведены в литературе [1-3], оба продукта выпускаются промышленностью;

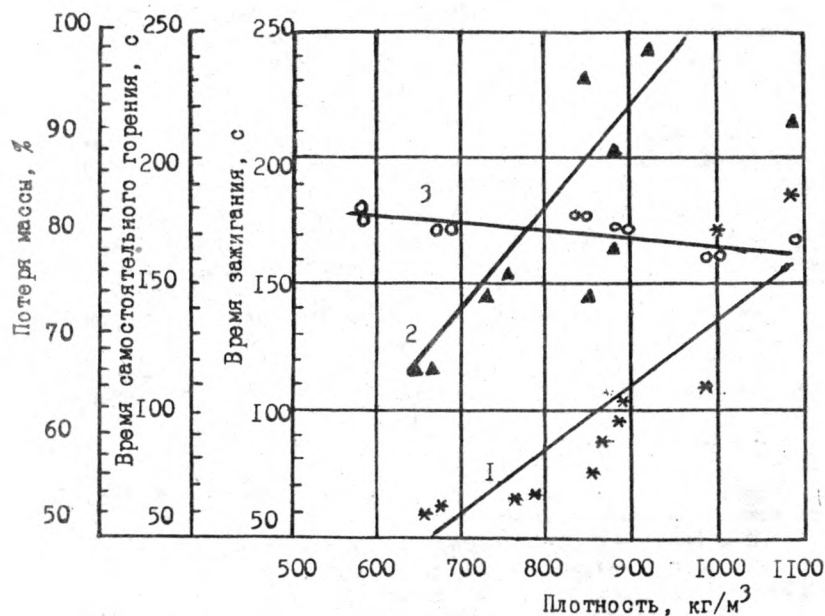


Рис. 1. Зависимость показателей горючести ПОД в огнестойкой трубе от плотности: 1 – время зажигания; 2 – время самостоятельного горения; 3 – потеря массы

порошковые антипирены, полученные в лабораторных условиях:

АП-1 – сплавлением меламина с пятиокисью фосфора в молярном соотношении 1:2;

АП-2 – глубокой конденсацией карбамида с пятиокисью фосфора.

После измельчения оба антипирена представляют собой тонкоизмельченные порошки. Краткая характеристика огнезащитных средств приведена в табл.1.

Водорастворимые огнезащитные составы наносили на сухие древесные частицы распылением через форсунку в смесителе, затем высушивали до исходной влажности, обрабатывали связующим (смола КФ-0 в количестве 12%, отвердитель – хлорид аммония,

Таблица 1  
Краткая характеристика огнезащитных средств

Марка или обозначение	Составные компоненты	Содержание сухих веществ, %	pH раствора
Амифол раствор	Водный раствор аммониевых солей аминометиленфосфоновых кислот, хлорид аммония, аммониевые соли фосфорной кислоты	35	5,5...6,5
ПАФ-13А	Водный раствор моноватровой соли полиэтиленполиаминполиметилфосфоновых кислот, хлорид натрия, натриевые соли фосфорной и фосфористой кислот	32	5,5
АП-1	Поли(фосфонитрилоксид)	100	-
АП-2	Полиамидофосфат	100	-

1%) и прессовали плитку. Порошковые антипирены наносили распылением на предварительно осмоленные древесные частицы.

Прессование полученных композиций проводили по вышеприведенным режимам.

Результаты испытаний ПОД с добавкой огнезащитных средств приведены в табл. 2 и показывают, что ПАФ-13А и АП-1 не оказывают эффективного защитного действия.

По-видимому, это объясняется особенностью их структуры и состава, в частности, отсутствием возможности выделения  $\text{NH}_3$  — эффективного огнегасящего газа. Амифол раствор и АП-2 при расходе 5...10% обеспечивают необходимую огнезащиту в огневой трубе: потеря массы меньше 20%, время самостоятельного горения меньше 60 с.

Определены основные физико-механические показатели ПОД с добавкой амифол и АП-2 (рис. 2).

Анализ рис. 2 показывает, что введение в состав плитки амифол приводит к существенному ухудшению ее физико-механических показателей: снижается прочность при изгибе, увеличиваются разбухание и водопоглощение. По-видимому, это вызвано большим количеством неорганических солей, содержащихся в составе. В то же время физико-механические показатели ПОД с антипиреном АП-2 практически не изменяются.

Таким образом, по комплексному влиянию на свойства облицовочной плитки из изученных антипиренов интерес представляет порошковый антипирен АП-2. С целью снижения расхода антипирена изучено влияние на горючесть и свойства ПОД добавки карбамида в связующее. Карбамид, как известно [4], повышает липкость смолы, что должно снизить потери порошка антипирена при

Таблица 2

Показатели горючести облицовочной плитки  
с добавкой огнезащитных средств

Антипирен	Количество антипирена, %	Значение показателя горючести		
		Время за- жигания, с	Время само- стоятельного горения, с	Потеря массы, %
Амифол раствор	3	96	117	30,7
	5	110	55	15,5
	7	120	46	12,4
ПАФ-13А	3	72	166	69,1
	5	84	165	68,2
	7	82	204	60,0
АП-1	3	100	161	72,3
	5	98	180	62,3
	7	120	220	62,1
	10	125	111	64,6
АП-2	3	116	196	75,1
	5	124	189	68,2
	7	150	0	21,0
	10	150	0	14,8

его нанесении на осмоленные древесные частицы. Кроме того, добавка карбамида улучшает соотношение фосфор : азот, необходимое для эффективной огнезащиты, и снижает токсичность материала. Карбамид в виде порошка добавляли в карбамидоформальдегидную смолу, перемешивали 30 мин, добавляли хлорид аммония и полученным связующим обрабатывали древесные частицы. Остальные условия аналогичны вышеописанным.

В результате проведенных экспериментов установлено, что наилучшие результаты дают 7% АП-2 и 3% карбамида (табл. 3).

Данные табл. 3 показывают, что добавка в смолу 3% карбамида снижает потерю массы при испытании в огневой трубе до 14,8%, при этом водостойкость плитки не изменяется, а прочность снижается незначительно.



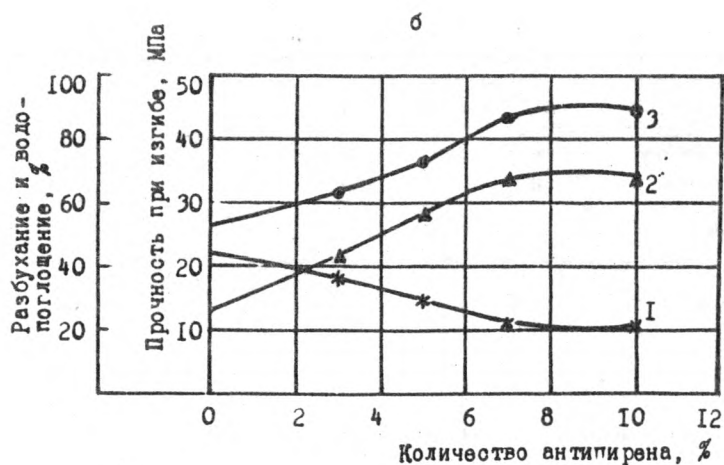
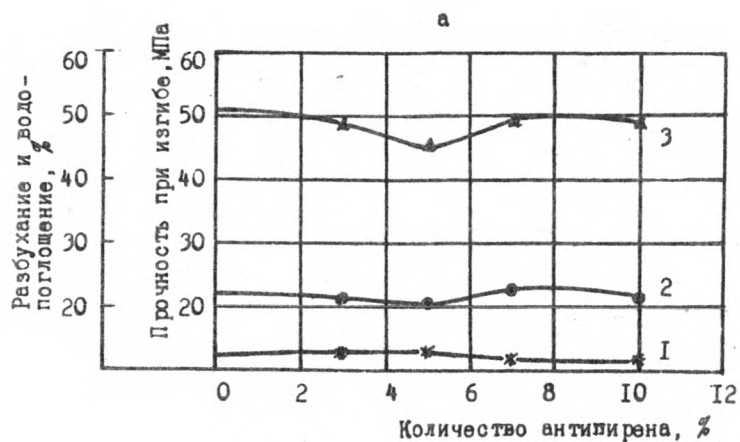


Рис. 2. Зависимость физико-механических показателей ПОД от количества антипирина: а – АП-2; б – амифол; 1 – прочность при изгибе; 2 – разбухание; 3 – водопоглощение

Таблица 3

Физико-механические показатели ПОД

Показатель	Значение показателя для ПОД		
	без до- бавок	с 7% АП-2	с 7% АП-2 и 3% карбамида
Время самостоятельного горения, с	197	0	0
Потеря массы, %	87	21,0	14,8
Прочность при изгибе, МПа	12,5	12,0	10,2
Разбухание, %	22,2	22,8	22,9
Водопоглощение, %	49,7	49,4	50,4

Литература

1. Исследование влияния полиаминометиленфосфоната на свойства древесностружечных плит / В. М. Балакин, Ю. И. Литвинцев, В. С. Таланкин и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Свердловск: УПИ, 1984. - С. 70-74.
2. Исследование влияния огнезащитных составов из отходов химических производств на свойства древесноволокнистых плит / В. М. Балакин, Ю. И. Литвинцев, В. С. Таланкин и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Свердловск: УПИ, 1987. - С. 86-94.
3. Исследование огнезащитного состава на основе маточно-го раствора производства НТФ / В. М. Балакин, Ю. И. Литвинцев, Т. С. Выдрина и др. // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. - Екатеринбург, 1994. - С. 39-46.
4. Коршунова Н. И., Пазникова С. Н. Исследование липкости карбамидоформальдегидных олигомеров // Тезисы докл. областной научно-техн. конф. "Вклад ученых и специалистов в развитие химико-лесного комплекса". - Екатеринбург, 1993. - С. 171-172.

УДК 630.842.2

И. А. Гамова, С. Д. Каменкова, Н. С. Тиме,  
В. А. Данилов  
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ НА СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

*Изучено влияние поверхностной обработки древесины модифицирующими веществами на свойства древесностружечных плит. Методом определения сорбционной способности и величины остаточных напряжений, возникающих на границе раздела полимер-древесина, показано, что наибольшая прочность адгезионного взаимодействия возникает при обработке древесных частиц разбавленными растворами карбамидоформальдегидной смолы. Приведены результаты испытаний древесностружечных плит, подтверждающих это положение.*

Физико-механические свойства древесных композиционных материалов, к которым относятся древесностружечные плиты, определяются как когезионной прочностью связующего, так и процессами адгезионного взаимодействия на границе связующего — древесный наполнитель. Известно, что существенное влияние на адгезионную прочность полимерного материала оказывают плотность, густота сетки, макроструктура, характер структурообразования адгезива в слое, примыкающем к частицам наполнителя [1].

Известно также, что применяя различные способы подготовки поверхности подложки, можно активно влиять на процесс структурирования в прилегающих слоях полимеров [2]. Так, для придания несминаемости хлопчатобумажным тканям карбамидоформальдегидными олигомерами их предварительно обрабатывают окислительно-восстановительными системами или глицерином [3]. Подобную обработку используют для деревянных заготовок, где в качестве окислительно-восстановительной системы применяют железно-аммонийные квасцы, персульфат аммония и пероксид.

На прочность адгезионного соединения существенное влияние оказывают остаточные напряжения, возникающие на границе раздела полимер-наполнитель [4]. Наличие внутренних напряжений связано с изменением условий взаимодействия функциональных групп полимера с поверхностью наполнителя. С помощью модификатора, блокирующего часть активных центров поверхности наполнителя, расстояние между точками взаимодействия полимера с подложкой может быть увеличено, что может способствовать росту адгезионной прочности за счет протекания релаксационных процессов [5].

Целью данной работы является изучение влияния изменения поверхностных свойств древесных частиц для получения полимер-древесных материалов с высокими показателями физико-механических свойств.

Для снятия кривых сорбции использовали березовую стружку размером 25х25 мм. Кривые сорбции снимали с образцов при влажности 16, 25, 35, 45, 56, 66, 75, 83, 88%, создаваемой серной кислотой различной концентрации.

Для определения остаточных напряжений использовали березовый шпон толщиной 0,73 мм в форме прямоугольных пластинок 100х10 мм. Внутренние напряжения определяли консольным методом [6], величину внутренних напряжений определяли по формуле:

$$\sigma = \frac{\Delta h \cdot E \cdot t^3 \cdot K_{\text{л}}}{2l^2 \cdot \Delta t \cdot (t + 0,8 \Delta t)},$$

где  $E$  – модуль упругости пластин, МПа;

$l$  – длина покрытия на консоли, см;

$t$  – толщина пластины, см;

$\Delta t$  – толщина покрытия, см;

$K_{\text{л}}$  – коэффициент.

Условия обработки образцов модифицирующими составами следующие: образцы шпона помещали в раствор модифицирующего состава на 5 мин, а затем подсушивали при 50...60°C до влажности 8±2%.

Древеснокомпозиционный материал в виде плиты размером 140х180х10 мм, содержащий 20% связующего от массы абсолютно сухой древесины, прессовали при температуре 160°C и давлении 2,5...3,0 МПа.

Известно, что для получения информации о свойствах, структуре природных и искусственных полимеров, а также для прогнозирования свойств материалов широко используется сорбционный метод [7]. Данные анализа сорбции-десорбции можно использовать для изучения структуры любых твердых тел.

Изучали влияние поверхностной обработки древесины на ее гигроскопичность. Для обработки поверхности древесины были взяты следующие соединения: железоаммонийные квасцы, персульфат аммония в сочетании с пероксидом, глицерин, карбамидоформальдегидная смола.

Полученные изотермы адсорбции показали, что модификация поверхности древесины существенно влияет на процесс сорбции (рис. 1).

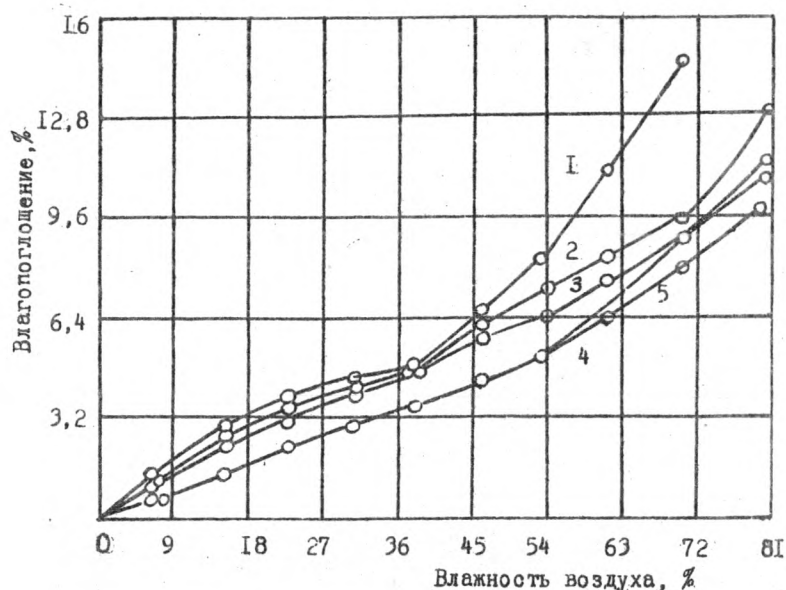


Рис. 1. Влияние влажности на сорбцию паров воды древесными частицами, обработанными: 1 – глицерином, 2 – персульфатом калия, 3 – железомонийными квасцами, 4 – карбамидоформальдегидной смолой 20%-ной концентрации, 5 – без обработки

Во влажностном интервале от 0 до 20%, при котором происходит мономолекулярная адсорбция, равновесная влажность древесины составляет 2,76, а древесины, обработанной квасцами и смолой, соответственно 3,49 и 2,33%. Известно, что при мономолекулярной адсорбции вода взаимодействует непосредственно с адсорбционными центрами древесины, которыми являются гидроксильные, ацетильные и карбоксильные группы. Обработка поверхности квасцами и персульфатом приводит, по-видимому, к частичному окислению полуацетальных связей, с образованием карбоксильных групп, что, в свою очередь, увеличивает число адсорбционных центров. Это подтверждается увеличением влагопоглощения образцов, обработанных персульфатом и квасцами. Обработка поверхности древесины разбавленным раствором смолы, вероятно, способствует блокировке центров адсорбции, что приво-

дит к снижению водопоглощения на 15%. Изменение угла наклона кривых сорбции свидетельствует о начале поглощения влаги по типу полимолекулярной адсорбции, которая зависит от вида обработки древесины. Так, начало этого процесса для древесных частиц, обработанных глицерином, соответствует 38% влажности воздуха, у контрольных образцов – при влажности воздуха 54%. Предельное водопоглощение у частиц, обработанных глицерином, в 1.7 раза выше, а у частиц, обработанных раствором смол, персульфатом и квасцами, – на 25...30% ниже, чем у необработанных частиц.

С целью выяснения влияния сорбционной способности на прочность клевого шва в полимердревесном материале изготавливали древесные плиты, содержащие 20% связующего, что позволяло получить прочную непрерывную полимерную матрицу. Толщину клевого шва регулировали за счет изменения плотности материала. Прочность клевого соединения оценивали по величине предела прочности при растяжении перпендикулярно поверхности плиты (рис. 2).

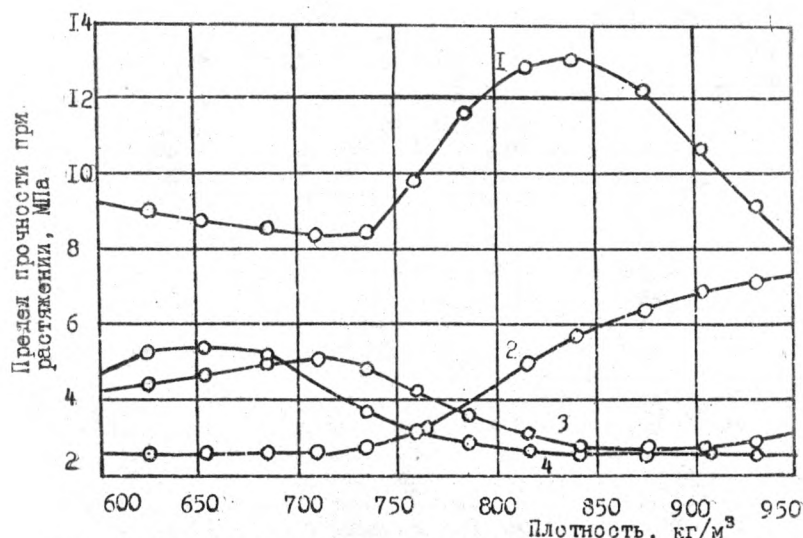


Рис. 2. Влияние плотности древесностружечных плит на прочность при растяжении перпендикулярно плоскости при обработке древесных частиц растворами: 1 – карбамидоформальдегидной смолой, 2 – глицерином, 3 – железоаммонийными квасцами, 4 – без обработки

Количество выделяющегося формальдегида определяли по методике определения токсичности древесностружечных плит. Одновременно с этим определяли величину остаточных напряжений в клеевом соединении, на древесной подложке, обработанной модифицирующими составами (таблица).

Физико-механические показатели ДСТП

Вид обработки древесной подложки	Величина остаточного напряжения, МПа	Выделение формальдегида из полимердревесного материала, мг/100 г			Набухание за 24 ч, %		
		при плотности, кг/м <sup>3</sup>					
		670	750	850	670	750	850
Контроль	12,5	29,0	26,8	12,7	36,1	39,6	40,8
Квасцы	32,3	10,0	14,9	16,3	44,5	20,0	33,0
Персульфат	27,1	22,8	13,0	11,4	37,0	19,0	39,0
Глицерин	22,9	17,9	14,2	22,4	30,0	32,0	29,0
Смола	14,6	22,8	17,8	10,8	30,0	33,0	34,0

Как свидетельствуют данные, величина остаточных напряжений независимо от вида обработки древесной подложки увеличивается по сравнению с контрольным образцом. Наибольшую величину имеет образец, предварительно обработанный раствором железосаммонийных квасцов, а наименьшую дает обработка слабым раствором смолы. Это согласуется с показателями величины прочности адгезионной связи: по-видимому, в случае предварительной обработки образца древесины слабым раствором смолы создаются условия для образования как соединения древесина-смола, так и более прочных химических связей между функциональными группами смолы, адсорбированной древесиной и связующим.

Данные показывают, что модифицирующее действие глицерина и разбавленного раствора смолы менее всего проявляются в области более тонких клеевых пленок, что может быть объяснено влиянием подложки на морфологию клеевой пленки по мере удаления от древесной подложки. При увеличении толщины пленок разрушение происходит по более напряженному слою связующего, не подвергнутому влиянию подложки (рис. 2). Изменение выделения формальдегида также связано с различиями в строении отверждающегося на древесной подложке полимера. Обработка древесины квасцами и глицерином более эффективна при получении материала с более толстыми клеевыми пленками, а применение предварительной обработки древесины разбавленным раствором смолы и персульфатом – при уменьшении клеевого слоя.

Таким образом, модификация древесной подложки позволяет регулировать свойства формируемого клеевого соединения.

Полученные результаты были использованы для получения древесностружечных плит плотностью  $700 \text{ кг/м}^3$  с содержанием связующего 12% от массы абсолютно сухой древесины. Так как наибольшая прочность была достигнута при предварительной обработке древесины разбавленным раствором смолы, а наименьшая токсичность при использовании квасцов, проводили последовательную модификацию древесных частиц раствором квасцов и смолы. С целью уменьшения деструктирующего влияния квасцов на древесину и смолу количество наносимого раствора квасцов снизили с 6 до 12%. Полученные результаты свидетельствуют о том, что модификация поверхности древесины значительно улучшает физико-механические свойства древесностружечных плит. Наибольший эффект наблюдается при использовании слабого раствора смолы: прочность при растяжении перпендикулярно плоскости возрастает с 0,26 до 0,52 МПа, набухание плит снижается с 40 до 30%, выделение формальдегида – с 22 до 16 мг/100 г плиты.

Таким образом, воздействуя на поверхность древесины путем обработки ее модифицирующим составом, представляющим собой карбамидоформальдегидную смолу 20%-ной концентрации, можно получить древеснокомпозиционный материал, в частности древесностружечную плиту, с улучшенными физико-механическими свойствами.

## Литература

1. Менсон Д., Сперлинг А. Полимерные смеси и композиты. – М.: Химия, 1979. – 381 с.
2. Москвитин Н. И. Физико-химические основы процесса склеивания. – М.: Лесн. пром-сть, 1974. – 296 с.
3. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. – М.: Химия, 1974.
4. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977.
5. Басин В. Е. Адгезионная прочность. – М.: Химия, 1988. – 315 с.
6. Крисанов В. Ф. Особенности измерения внутренних напряжений консольным методом в лакокрасочных покрытиях на древесных подложках // МЛТИ. Науч. труды. – 1977. – Вып. 95.
7. Мясникова Н. В., Негодяева Г. С. Сорбция паров воды и особенности структуры смесевых волокон из жесткоцепных сополимеров // Хим. волокна. – 1989. – N 1. – С. 11–14.



УДК 674.815-41

В. Г. Дедюхин, В. В. Глухих, Д. С. Крымский,  
Т. Н. Крымская  
(Уральская государственная лесотехническая  
академия)

## НЕИСПОЛЬЗУЕМЫЙ РЕЗЕРВ СНИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛОЕМКОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

*Проведена статистическая обработка свойств древесностружечных плит, изготовленных на трех заводах в 1993-1994 гг. Показана возможность снижения плотности плит для предприятия I с 698 до 624 кг/м<sup>3</sup>, а для предприятия II с 720 до 624 кг/м<sup>3</sup> и соответственно уменьшения расхода древесного сырья и связующего без снижения свойств ниже допустимых.*

Проведена статистическая обработка свойств трехслойных древесностружечных плит (ДСтП) для мебели толщиной 15...18 мм, изготавливаемых на трех предприятиях Урала и Западной Сибири в 1993-1994 гг. на реконструированных технологических линиях фирмы Valmet (предприятия I и II) и Stempelkamp (предприятие III).

Анализ полученных результатов (см. таблицу) показывает, что на предприятиях I и II средние арифметические значения прочности при изгибе и растяжении перпендикулярно пласти, а также разбухания по толщине ДСтП превышают на 40...50% требования ГОСТ 10632-89 к самым высококачественным плитам марки П-А.

Причинами высоких значений показателей физико-механических свойств ДСтП у предприятий I и II являются не совершенства технологий изготовления плит на этих заводах, а повышенная плотность плит и высокий расход карбамидоформальдегидных связующих (КФС). Так, у предприятия I среднее арифметическое значение плотности ДСтП составляет примерно 700 кг/м<sup>3</sup>, у предприятия II - 720 кг/м<sup>3</sup>, а расход КФС при изготовлении 1 м<sup>3</sup> плит на предприятии I - 83 кг массы сухого остатка смолы от массы абсолютно сухой стружки (м.с.о.с.). Передовые предприятия России и Европы изготавливают для мебели ДСтП с плотностью не более 650 кг/м<sup>3</sup> и расходом КФС не более 65 кг м.с.о.с.

Данные таблицы показывают, что у всех трех предприятий наименьший резерв в показателях свойств плит наблюдается у прочности ДСтП при изгибе. Поэтому первоначально была оценена возможность снижения плотности ДСтП при условии сохранения ими требований норм ГОСТ 10632-89 к плитам марки П-А.

На кафедре технологии переработки пластмасс УГЛТА получены линейные математические модели, позволяющие прогнозировать показатели физико-механических свойств и выделение формальде-

Физико-механические показатели древесностружечных плит,  
изготовленных различными предприятиями

Показатели	Нормы ГОСТ 10632-89 для плит марки А	Статистические параметры	Предприятие (год выпуска плит)					
			I			II		
			1993	1994	1994	1994	1993	1994
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	-	п САЗ ( $\bar{P}$ ), кг/м <sup>3</sup> СКО, % V, %	45 700 19 2,7	188 698 21 3,0	55 720 54 7,5	154 713 36 5,0	200 763 61 8,0	
Прочность при изгибе, МПа	> 16	п САЗ ( $\bar{\sigma}$ изг.), МПа СКО, МПа V, %	45 21,3 1,5 7,5	188 20,3 1,9 9,4	55 22,9 4,1 18	154 17,2 2,2 13	189 16,1 2,1 13	
Прочность при растя- жении перпендикулярно пласти, МПа	> 0,3	п САЗ ( $\bar{\sigma}$ ), МПа СКО, МПа V, %	45 0,770 0,13 16	188 0,820 0,060 7,5	55 0,520 0,060 12	154 0,336 0,056 17	198 0,320 0,060 19	
Разбухание по толщи- не за 24 ч, %	≤ 22	п САЗ ( $\bar{\Delta}_{24}$ ), % СКО, % V, %	45 15,2 1,6 11	188 15,7 1,2 7,16	55 10,9 1,9 17	127 19,3 4,2 22	- - - -	

\* п - объем выборки плит; САЗ - среднее арифметическое значение; СКО - среднее  
квадратическое отклонение;  $\sigma$  - коэффициент вариации.

гида из ДСтП в зависимости от плотности плит (толщиной 15...19 мм) для различных предприятий и технологических линий:

$$\bar{\sigma}_{\text{изг}} = 0,0521 \bar{\rho} + A ; \quad (1)$$

$$\bar{\sigma}_{\text{р}} = 0,00051 \bar{\rho} + B ; \quad (2)$$

$$S_{24} = C - 0,02 \bar{\rho} , \quad (3)$$

где  $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$  – предел прочности ДСтП при изгибе, МПа;  $\bar{\rho}$  – плотность ДСтП, кг/м<sup>3</sup>;  $\bar{\sigma}_{\text{р}}$  – предел прочности ДСтП при растяжении перпендикулярно пласти плиты, МПа;  $S_{24}$  – разбухание ДСтП по толщине за 24 ч, %.

Для определения плотности, при которой можно получить прочность при изгибе ДСтП не менее 16 МПа, можно воспользоваться зависимостью между прочностью и плотностью плит (1) в следующем виде:

$$\bar{\sigma}'_{\text{изг}} = \bar{\sigma}_{\text{изг}} - 0,0521 (\bar{\rho} - \bar{\rho}') \quad \text{или}$$

$$\bar{\rho}' = \bar{\rho} - \left( \frac{\bar{\sigma}_{\text{изг}} - \bar{\sigma}'_{\text{изг}}}{0,0521} \right) ,$$

где  $\bar{\sigma}'_{\text{изг}}$  – прочность ДСтП при изгибе заданная (в данном случае – 16 МПа);  $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$  – фактическая прочность при изгибе ДСтП с плотностью  $\bar{\rho}$ ;  $\bar{\rho}'$  – плотность ДСтП искомая, при которой прочность плит при изгибе будет равна 16 МПа.

Так, например, по данным для предприятия I за 1994 г. (см. таблицу) границы доверительного интервала ( $\delta$ ) при вероятности 0,95 среднего арифметического значения прочности ДСтП при изгибе будут равны:

$$\bar{\sigma}_{\text{изг}} \pm \delta = \bar{\sigma}_{\text{изг}} \pm t \frac{\text{ско}}{\sqrt{n}} = \bar{\sigma}_{\text{изг}} \pm 1,98 \frac{1,9}{\sqrt{188}} = \bar{\sigma}_{\text{изг}} \pm 0,27 \text{ (МПа)}.$$

Учитывая, что по ГОСТ 10632-89 прочность при изгибе ДСтП марки П-А, равная 16 МПа, является нижним пределом допустимых значений в дальнейших расчетах  $\bar{\rho}$  следует использовать значение середины доверительного интервала для  $\bar{\sigma}_{\text{изг}}$ , т.е. 16,27 МПа:

$$\bar{\rho}' = 698 - \left( \frac{20,3 - 16,27}{0,0521} \right) = 621 \text{ кг/м}^3.$$

При определении плотности ДСтП на предприятии I возможен следующий разброс средних арифметических значений для вероятности 0,95:

$$\bar{\rho}' \pm \epsilon = 621 \pm 1,96 \frac{21}{\sqrt{188}} = 621 \pm 3 \text{ (кг/м}^3\text{)}.$$

Поэтому плотность изготавливаемых ДСтП на предприятии может быть понижена со значения 698 до значения 624 кг/м<sup>3</sup> и при этом с вероятностью 0,95 прочность плит при изгибе не будет ниже 16 МПа. Проверочные расчеты остальных показателей физико-механических свойств ДСтП при их плотности 624 кг/м<sup>3</sup> показывают следующее:

$$\bar{\sigma}'_p = \bar{\sigma}_p + 0,00051 (\bar{\rho}' - \bar{\rho}) = 0,82 + 0,00051 (624 - 698) = 0,78 \text{ МПа};$$

$$\bar{S}'_{24} = \bar{S}_{24} - 0,02 (\bar{\rho}' - \bar{\rho}) = 15,7 - 0,02 (624 - 698) = 17,2\%.$$

Полученные расчетные данные показывают возможность на предприятии I снижения плотности ДСтП без ущерба для их качества с 698 до 624 кг/м<sup>3</sup> и уменьшения расхода на 10,6% древесного сырья и КФС при изготовлении плит.

Аналогичные расчеты были выполнены и для других предприятий, которые показали, что для предприятия II в 1994 г. плотность ДСтП могла быть понижена также до 624 кг/м<sup>3</sup> с экономией основного сырья около 13%. Для предприятия III в 1994 г. резерва в снижении плотности не имелось.

Таким образом, на некоторых отечественных предприятиях изготавливаются ДСтП с необоснованно высокими значениями плотности плит, что ведет к повышению себестоимости и материалоемкости этих производств.

УДК 674.817

*Н.М.Мухин, В.Г.Дедюхин, О.Б.Фролова,  
В.Г.Щеткин, В.З.Баянов*

(Уральская государственная лесотехническая академия, ГП "Уралтрансаш")

## О ПРИМЕНЕНИИ РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСИЛИЯ ПРЕССОВАНИЯ МЛП

*Проведена проверка расчетно-экспериментального метода определения усилия прессования, учитывающего пластично-вязкостные свойства пресс-масс.*

На практике усилие прессования определяется как произведение давления прессования на площадь проекции изделия или

загрузочной камеры пресс-формы. Фактически усилие затрачивается не только на уплотнение пресс-материала, но и на преодоление сопротивления течению массы в зазор между пуансоном и матрицей (в конечный момент формования зазор равен толщине изделия) и оно должно зависеть от величины зазора, площади контакта пресс-массы с разогретыми поверхностями пресс-формы и вязкости (сопротивления сдвигу) материала.

В [1] разработан расчетно-экспериментальный метод определения усилия прессования, учитывающий вязкостные свойства реактопластов, сложность изделий. При опытных запрессовках пресс-материала двух партий, отличающихся по показателям минимального давления прессования  $p_m$  и предела текучести (показателя сопротивления сдвигу)  $T_o$ , измеряют усилие, необходимое для качественного оформления изделия.

Показатель сопротивления сдвигу, предел текучести пресс-материалов определяют или пластометрическим методом, или рассчитывают на основании параметров прессования образца при определении текучести между плоскопараллельными плитами [1] (метод определения текучести МДП по ГОСТ 11368-79). Получают систему уравнений:

$$\begin{aligned} F_1 &= A p_m(1) + B T_o(1); \\ F_2 &= A p_m(2) + B T_o(2), \end{aligned} \quad (1)$$

где  $F_1$  и  $F_2$  – усилия прессования;  $p_m(1)$  и  $p_m(2)$ ,  $T_o(1)$  и  $T_o(2)$  – значения минимальных давления и пределов текучести для партий пресс-материала 1 и 2.

Решая полученные уравнения, находят неизвестные коэффициенты  $A$  и  $B$ , зависящие от геометрии изделия и поверхности пресс-формы.

В работе проведена экспериментальная проверка применения данного метода определения усилия прессования мебельного штенг-держателя в опытной съемной пресс-форме четырех партий пресс-масс на основе древесного опила, фенолоформальдегидного (лак ЛБС-4) и карбамидоформальдегидного (КФ-0) олигомеров, отличающихся пределом текучести. Состав и свойства пресс-масс представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Состав и свойства пресс-масс

Номер партии пресс-масс	Марка связующего	Содержание олигомера, %	Фракционный состав опила, мм	Текучесть по диску, мм	Предел текучести, МПа	Водопоглощение, %	Предел прочности при изгибе, МПа
1	ЛБС-4	25	0,7-5,0	77,5	2,28	2,55	82,8
2		18		69,5	3,68	6,70	70,8
3	КФ-0	26	2,5-5,0	96,2	0,84	21,2	39,5
4		18		78,5	2,10	28,0	33,0

Пресс-массы изготовлены без отвердителей.

Параметром оптимизации при определении усилия прессования в зависимости от предела текучести материала была выбрана плотность, которую определяли на штангодержателях методом гидростатического взвешивания.

В табл. 2 приведены результаты опытной проверки зависимости плотности штангодержателей от давления прессования, рассматриваемое в этом случае как усилие прессования, приходящееся на единицу площади горизонтальной проекции загрузочной камеры пресс-формы.

Таблица 2

Зависимость плотности штангодержателей  
р, кг/м<sup>3</sup>, от давления прессования

Номер партии	Предел текучести, МПа	Давление прессования, МПа					
		20	35	40	50	65	80
1	2,28	-	1370	-	1372	1370	1380
2	3,68	-	1290	-	1346	1358	1368
3	0,84	1300	-	1300	-	-	-
4	2,10	1272	-	1292	-	-	-

Используя полученные данные, при помощи двухфакторного планирования эксперимента выявлена экспериментально-статистическая зависимость плотности (р) от давления прессования (X<sub>1</sub>) и предела текучести (X<sub>2</sub>). Методом регрессионного анализа на ПЭВМ получены следующие уравнения регрессий (при натуральных значениях переменных X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub>) для пресс-масс на основе двух видов связующих:

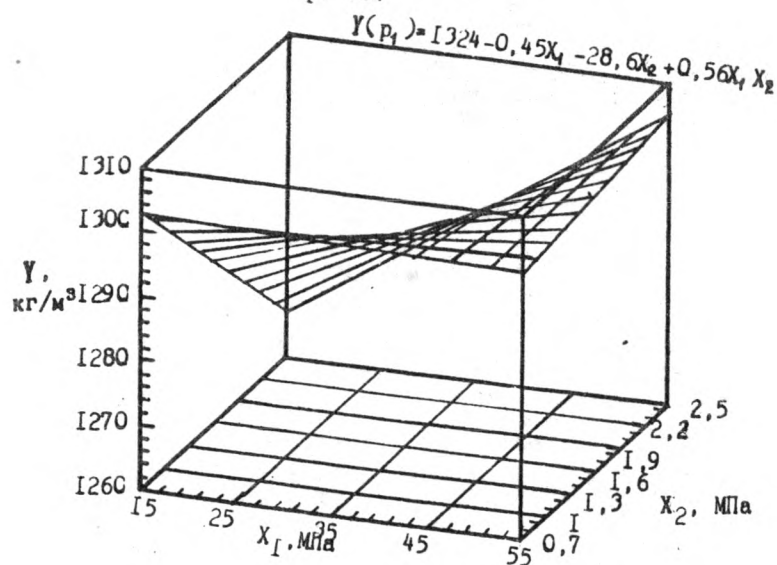
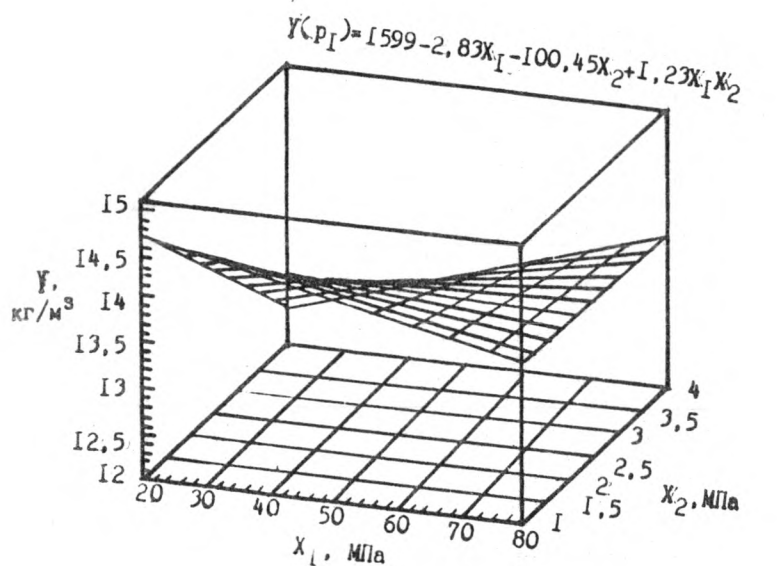
ЛБС-4

$$Y(p) = 1599 - 2,83X_1 - 100,45X_2 + 1,23X_1X_2; \quad (2)$$

КФ-0

$$Y(p) = 1324 - 0,45X_1 - 28,60X_2 + 0,56X_1X_2.$$

Сравнение линейных коэффициентов при X<sub>1</sub> и X<sub>2</sub> уравнений (2) показывает, что влияние предела текучести пресс-массы на плотность изделий более существенно, чем давления прессования (коэффициенты b<sub>2</sub> больше b<sub>1</sub> соответственно в 35 и 64 раза). На рисунке представлены графические зависимости плотности от р и T<sub>0</sub> (получены на ПЭВМ с применением пакета прикладных программ STATGRAPHICS), которые показывают, что форма поверхностей



Зависимость плотности от давления прессования  
и предела текучести

Функций откликов для двух видов пресс-композиций одинаковая. Анализ экспериментальных данных (табл. 2) и графических зависимостей подтверждает общепринятое представление о влиянии давления прессования на плотность пресс-изделий из реактопластов [2]. Увеличение давления выше определенного значения  $p_k$ , принятого за минимальное, не приводит к повышению текучести пресс-материала.

Приведенные выше результаты эксперимента были использованы для расчета коэффициента  $B$  в уравнениях (1), а также величин  $p_k(1)$  и  $p_k(2)$ ,  $F_1$  и  $F_2$  пресс-масс 1 и 2, 3 и 4. С этой целью на основе уравнений (1) составлена следующая система уравнений:

$$\begin{aligned} F_1 &= A p_k(1) + B T_o(1); \\ F_2 &= A p_k(2) + B T_o(2); \\ p_k(1) &= F_1/A + T_o(1)/T_o(2) [p_k(2) - F_2/A]; \\ p_k(2) &= F_2/A + T_o(2)/T_o(1) [p_k(1) - F_1/A]; \\ B &= [p_k(1)F_2 - p_kF_1]/[p_k(1)T_o(2) - p_k(2)T_o(1)]. \end{aligned} \quad (3)$$

За величину коэффициента  $A$  принята площадь горизонтальной проекции загрузочной камеры пресс-формы. Рассчитаны значения коэффициента  $B$ , определяемых величин  $p_k$  и  $F$  (на ПЭВМ с применением пакета прикладных программ EUREKA) при прессовании исследуемых партий пресс-масс для съемной двухгнездовой пресс-формы штангодержателя и стационарных семигнездовых форм, установленных на прессах мощностью 1600 кН (штангодержатель, пресс-массы 3 и 4) и 2500 кН (дверная ручка, пресс-массы 1 и 2) на ГП "Уралтрансмаш" (табл. 3).

Таблица 3

Расчетные значения параметров прессования

Номер партии	$A \cdot 10^4, \text{ м}^2$		$B \cdot 10^4, \text{ м}^2$		$p_k, \text{ МПа}$		$F, \text{ кН}$	
	2-гнез.	7-гнез.	2-гнез.	7-гнез.	2-гнез.	7-гнез.	2-гнез.	7-гнез.
1	55	367	220	1309	26,8	28,7	198	1352
2	55	367	220	1309	50,0	51,1	356	2358
3	55	177	224	600	20,0	20,0	112	359
4	55	177	224	600	37,1	33,1	212	600

Прессование штангодержателей и дверных ручек в промышленных условиях на основании расчетных параметров показало воз-



возможность применения расчетно-экспериментального метода определения усилия прессования изделий повышенной сложности из МДЛ.

## Литература

1. Ставров В.П., Дедюкин В.Г., Соколов А.Д. Технологические испытания реактопластов.-М.: Химия, 1981.-248 с.
2. Дедюкин В.Г., Ставров В.П. Прессованные стеклопластики.-М.: Химия, 1976.-272 с.

УДК 674.817-41:66.01

А.Г.Кузнецов, А.А.Багаев, В.П.Ефимов  
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

## ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОГО КОВРА ИЗ МАССЫ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

*Изучались компрессионно-декомпрессионные характеристики древесноволокнистого ковра, полученного из массы высокой концентрации, а также влияние добавок различных поверхностно-активных веществ на степень обезвоживания ковра при холодной подпрессовке, соответствующей давлениям нагрузки на отдельных участках отливной машины.*

Одним из основных недостатков длинносеточных отливных машин в производстве древесноволокнистых плит мокрым способом являются большие габаритные размеры отливной машины вследствие медленного удаления воды из древесноволокнистого ковра (ДВК). Кроме того, одним из регламентируемых параметров волокнистого ковра после прессовой части отливной машины считается влажность ДВК, которая находится в пределах 69...75% [1]. Значительное отклонение от этой величины в какую-либо сторону приводит к нарушению цикла прессования. Увеличение линейного давления на мокрых валах отливной машины с целью интенсификации процесса обезвоживания может привести к резкому нарастанию порового давления в ковре и, как следствие, к его раздавливанию и разрушению [2]. Вследствие этих причин регулировать скорость обезвоживания ДВК весьма сложно.

Увеличение концентрации древесноволокнистой массы с целью сокращения времени обезвоживания древесноволокнистого ковра за счет уменьшения объема жидкой фазы приводит к снижению коэффициента фильтрации древесноволокнистой массы [3], в результате чего возникают трудности с обезвоживанием ковра под давлением на прессовой части отливной машины.

При исследовании компрессионно-декомпрессионных свойств волокнистого ковра был смоделирован процесс формирования ков-

ра в лабораторных условиях. ДВК подвергали нагрузкам, соответствующим давлению подпрессовки на различных участках отливной машины. Для проведения экспериментов использовали промышленное волокно двухстадийного размола со степенью помола 11,5°ШР завода ДВП АО "Невская Дубровка".

На рис. 1 изображена зависимость влажности ковра, сформированного из массы различной концентрации, от прилагаемой к нему нагрузки.

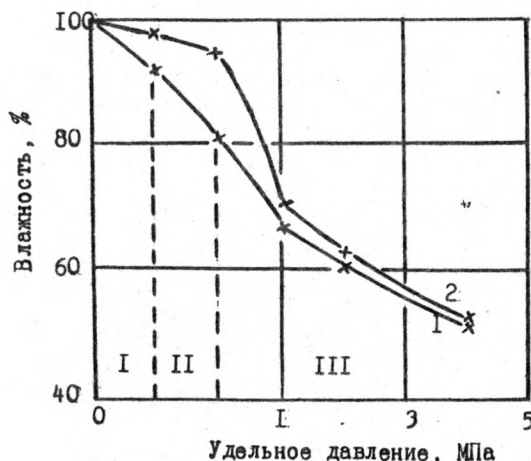


Рис. 1. Изменение влажности древесноволокнистого ковра, изготовленного из ДВМ, в процессе обезвоживания: 1 – ДВМ 2%-ной концентрации, 2 – ДВМ 5%-ной концентрации; I – свободное истечение воды, II – вакуумирование, III – механическое обезвоживание

При сравнении результатов экспериментов можно сделать вывод, что влажность ковra, полученного из массы 5%-ной концентрации при одной и той же нагрузке выше, чем у ковra из массы 2%-ной концентрации, что подтверждают более низкие фильтрационные свойства первого.

При давлении подпрессовки, соответствующем началу обезвоживания и до форпресса включительно, исследовали влияние поверхностно-активных веществ различной природы на интенсификацию процесса водоотдачи ковra. Исходили из того, что некоторые поверхностно-активные вещества способны снижать вязкость жидкой фазы волокнистой суспензии [4], в результате чего скорость обезвоживания древесноволокнистого ковra должна возра-

тат. В качестве добавок использовали такие поверхностно-активные вещества (ПАВ), как полиэтиленоксид (ПЭО) в количестве 0,002% от абсолютно сухого волокна, ОП-10 (0,1% от а.с.в.) и модифицированное талловое масло (10...50% от а.с.в.).

Как свидетельствуют результаты опытов, степень обезвоживания древесноволокнистого ковра значительно возрастает при использовании ПАВ (рис. 2). Максимальный эффект при обезвоживании древесноволокнистого ковра вносит добавка ПАВ на основе таллового масла. Применение таких поверхностно-активных веществ, как ПЭО и ОП-10, также способствует более быстрой водоотдаче ковра, но в значительно меньшей степени.

При исследовании образцов ДВК на стадии, соответствующей обезвоживанию на прессовой части отливной машины, нами замечено, что влажность ковра, полученного из древесноволокнистой массы с добавкой ПАВ на основе таллового масла, ниже нормативной (рис. 3). По всей видимости, это может служить предпосылкой к снижению давления подпрессовки на отливной машине, что дает возможность уменьшать энергозатраты на стадии обезвоживания древесноволокнистого ковра.

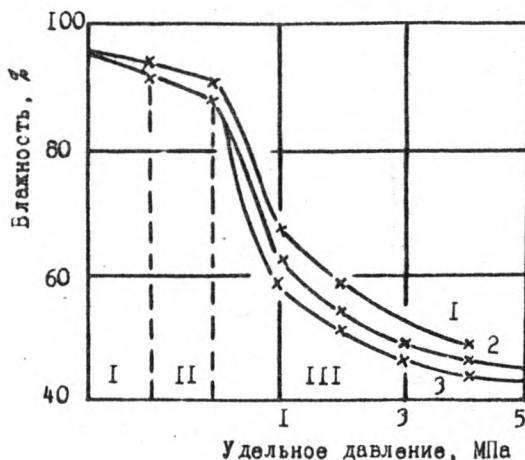


Рис. 2. Изменение влажности древесноволокнистого ковра, изготовленного из ДВМ 5%-ной концентрации:  
1 - ДВМ без добавок, 2 - ДВМ + ОП-10,  
3 - ДВМ + талловое масло

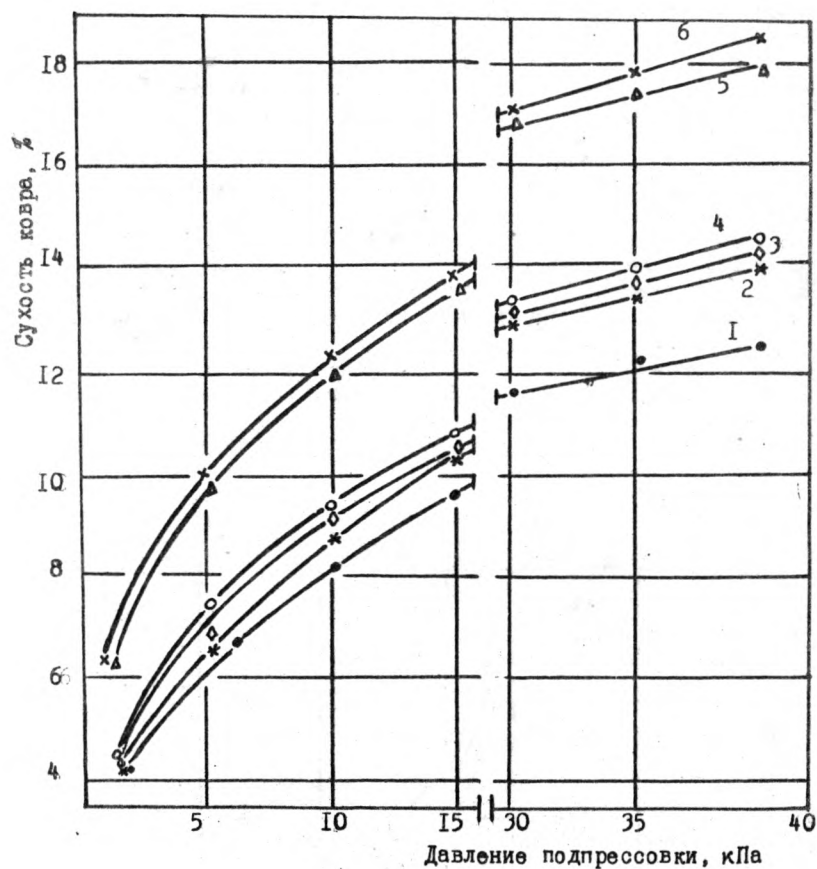


Рис. 3. Влияние величины нагрузки на сухость древесно-волокнистого ковра в процессе его обезвоживания:  
 1 - ДВМ без добавок, 2 - ДВМ + 10% ТМ,  
 3 - ДВМ + 0,002% ПЭО, 4 - ДВМ + 0,1% ПЭО,  
 5 - ДВМ + 30% ТМ, 6 - ДВМ + 50% ТМ

При увеличении фильтрационных свойств древесноволокнистых масс с введением ПАВ велика вероятность раздавливания ДВК при холодной подпрессовке вследствие увеличения порового давления в ковре при приложении нагрузки. Исследование же образцов с добавкой 10...50% ПАВ на основе таллового масла при удельном давлении, соответствующем линейному давлению на мокрых прессах отливной машины, показало, что разрушения ковра не происходит.

Таким образом, при получении древесноволокнистого ковра из массы высокой концентрации целесообразно для интенсификации процесса обезвоживания применять поверхностно-активные вещества, снижающие вязкость жидкой фазы в суспензии.

## Литература

1. Ребрин С.П., Мерсов Е.Д., Евдокимов В.Г. Технология древесноволокнистых плит. -М.: Лесн. пром-сть, 1982. -272 с.

2. Бирюков В.И. Теоретические основы и пути совершенствования древесноволокнистых плит и других листовых материалов целлюлозно-бумажного производства: Дис. на соиск. ученой степени д-ра техн. наук. -Л.: ЛТИ ЦБП, 1972. -438 с.

3. Багаев А.А., Ефимов В.П. Определение фильтрационных характеристик древесноволокнистой массы // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. науч. трудов. -Свердловск, 1991. -С. 73-78.

4. Багаев А.А., Ефимов В.П., Колобов О.В. Исследование прочности структуры суспензии древесноволокнистой массы // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. трудов. -Л.: ЛТА, 1994. -С. 19-22.

УДК 674.817-41:66.01

*А.А.Багаев, В.П.Ефимов, А.Г.Кузнецов*  
(С.-Петербургская лесотехническая академия)

## ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

*Изучается влияние степени помола, концентрации древесноволокнистой массы, а также влияние добавок поверхностно-активных веществ на затраты энергии при перемешивании волокнистой суспензии и на время распределения химических добавок в объеме древесной массы.*

Проблема с энергетическими ресурсами для перерабатывающих отраслей народного хозяйства в современных условиях стано-

вится все актуальнее. В связи с острым дефицитом горюче-смазочных материалов вопросам снижения энергопотребления на производстве уделяется большое внимание. Как известно, при получении древесноволокнистых плит мокрым способом значительное количество энергии расходуется на перемешивание и транспортировку древесноволокнистой массы. Однако до сих пор каких-либо количественных оценок энергетических затрат данных процессов практически нет.

Вопросам перемешивания волокнистых суспензий для целлюлозно-бумажного производства посвящен ряд работ [1-3]. Принято считать, что основной целью перемешивания древесноволокнистой массы является выравнивание концентрации частиц суспензии, температуры и фракционного состава волокон [1]. Наличие в волокнистой массе застойных зон приводит к ее загниванию и, как следствие, к ухудшению качества конечного продукта [2]. Очевидно, что необходимым условием качественного перемешивания волокнистых масс должно стать устранение в суспензии зон, не участвующих в перемешивании.

Для проведения экспериментов применялась древесноволокнистая масса промышленного способа производства АО "Невская Дубровка" после двухступенчатого размола. По породному составу волокно состояло из 50% лиственных и 50% хвойных пород. Волокно рассортировали на три фракции со степенями помола: 10,4; 11,5; 11,8°ШР. При моделировании процесса перемешивания пользовались симплексами геометрического подобия: соотношение  $D/d_m = 2$ ,  $H/d_m = 0,8$  ( $D$  - диаметр цилиндра,  $d_m$  - диаметр лопастной мешалки,  $H$  - высота установки мешалки).

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при перемешивании древесноволокнистой массы 1...2%-ной концентрации различной степени помола затраты мощности для всех фракций волокна имеют одинаковый характер и при одной и той же частоте вращения мешалки практически равны. Однако с увеличением концентрации волокнистой суспензии характер зависимостей изменяется. Это связано с переходом системы волокно-вода в новое состояние, от жидкости к псевдопластичному телу. Вследствие образования волокнами некоторой структуры, обладающей прочностью, затраты энергии на перемешивание древесноволокнистой массы резко возрастают (рис. 1).

Причем предельное напряжение сдвига волокнистой суспензии тем выше, чем ниже степень помола древесноволокнистой массы, чем больше средняя длина волокон суспензии. Такой скачок затрат энергии на перемешивание наблюдается при концентрации волокнистой массы 2,5...3%. Дальнейшее увеличение концентрации суспензии приводит к появлению специфического тела вращения, а образовавшаяся по периметру цилиндра волокнистая структура в перемешивании практически не участвует. В результате этого дальнейшее увеличение концентрации волокна до 5% приводит к незначительному возрастанию затрат энергии. Пороговая концентрация образования застойных зон при перемешивании мел-

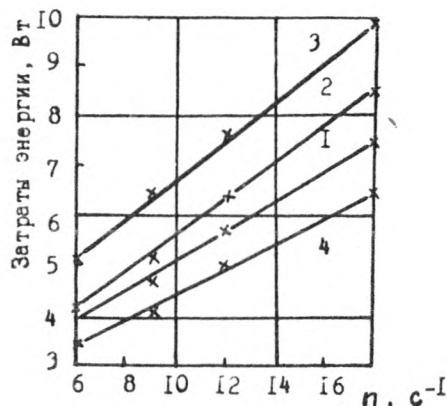


Рис. 1. Зависимость затрат мощности на перемешивание от концентрации ДВМ и числа оборотов мешалки:  
1 – ДВМ 1%-ной концентрации, 2 – ДВМ 2%-ной концентрации, 3 – ДВМ 5%-ной концентрации, 4 – вода

кого волокна (11,8° ШР) выше, чем у волокна более грубого помола (10,4° ШР), соответственно 3,0...3,2 и 2,7...2,9% (при частоте вращения мешалки  $n = 400$  об/мин).

Некоторые поверхностно-активные вещества, как известно, способствуют снижению вязкости системы волокно-жидкая фаза [3]. Поэтому введение таких добавок в суспензию древесноволокнистой массы, вероятно, должно способствовать уменьшению энергопотребления на перемешивание. В наших опытах мы использовали в качестве ПАВ модифицированное талловое масло в количестве 10...50% от массы абсолютно сухого волокна. Из экспериментальных данных следует, что при введении добавки ПАВ происходит заметное снижение затрат энергии на перемешивание волокнистой суспензии (рис. 2).

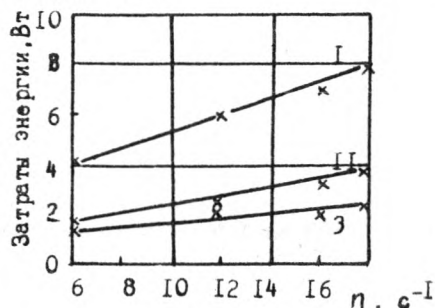


Рис. 2. Влияние ПАВ на затраты мощности при перемешивании ДВМ 5%-ной концентрации: 1 – ДВМ без добавок, 2 – ДВМ + 10% ТМ, 3 – ДВМ + 50% ТМ

Для оптимального проведения исследований провели полный факторный эксперимент для числа опытов  $N=2^2$ . Матрица планирования полного факторного эксперимента для древесноволокнистой массы (ДВМ) со степенью помола 11,4°ШР приведена в таблице.

Влияние технологических факторов на энергопотребление процесса перемешивания ДВМ

Но- мер опы- та	Концент- рация ДВМ, %	Коли- чество ПАВ, % от а.с.в.	Мощность, Вт, при оборотах мешалки					
			6 с <sup>-1</sup>		12 с <sup>-1</sup>		18 с <sup>-1</sup>	
			Уэ*	Ур*	Уэ	Ур	Уэ	Ур
1	1	10	1,8	1,95	2,4	2,54	2,9	3,08
2	1	50	1,6	1,47	2,0	1,9	2,4	2,22
3	5	10	2,5	2,35	3,6	3,44	4,9	4,68
4	5	50	1,7	1,87	2,7	2,76	3,5	3,82

Уравнения регрессии в кодированных переменных:

$$n = 6 \text{ с}^{-1}, \quad Y = 1,9 + 0,2X_1 - 0,25X_2 - 0,15X_1X_2;$$

$$n = 12 \text{ с}^{-1}, \quad Y = 2,7 + 0,48X_1 - 0,32X_2 - 0,12X_1X_2;$$

$$n = 18 \text{ с}^{-1}, \quad Y = 3,4 + 0,8X_1 - 0,48X_2 - 0,22X_1X_2.$$

Уравнения в натуральных переменных:

$$n = 6 \text{ с}^{-1}, \quad Y = 1,97 + 0,1X_1 - 0,012X_2;$$

$$n = 12 \text{ с}^{-1}, \quad Y = 2,46 + 0,24X_1 - 0,016X_2;$$

$$n = 18 \text{ с}^{-1}, \quad Y = 2,92 + 0,4X_1 - 0,024X_2.$$

Из приведенных результатов можно сделать вывод, что увеличение количества вводимой добавки поверхностно-активного вещества способствует снижению потребления энергии на процесс перемешивания древесноволокнистой массы. Кроме того, введение ПАВ в волокнистую суспензию не только уменьшает затраты мощности на перемешивание, но также "отодвигает" пороговую концентрацию образования застойных зон, что позволяет использовать для производства древесноволокнистых плит мокрым способом волокнистую массу более высокой концентрации. При этом происходит снижение водопотребления, что особенно важно для уменьшения нагрузки на очистные сооружения и улучшения экологической обстановки водных бассейнов окружающих производственных районов.

При изучении процессов перемешивания древесноволокнистой массы с добавками ПАВ исследовали время распределения вводи-



мой добавки в объеме суспензии. Увеличение концентрации древесноволокнистой массы приводит к затруднению гомогенизации различных химических добавок, вводимых в массу (ФФС, осадитель, водорастворимые красители и т.д.). При добавлении поверхностно-активного вещества на основе таллового масла в волокнистую суспензию в количестве 10% от абсолютно сухого волокна время гомогенизации вводимых добавок сокращалось в несколько раз (рис. 3).

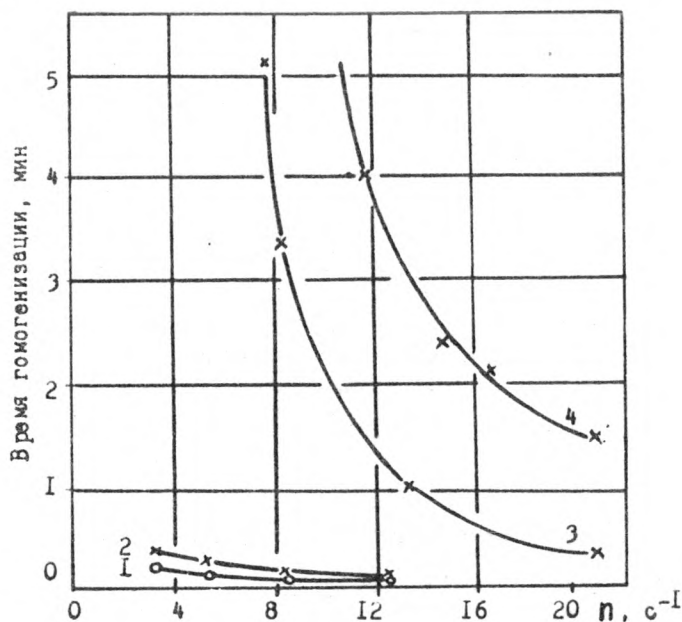


Рис. 3. Скорость распределения эмульсии таллового масла в объеме ДВМ: 1 – ДВМ 1%-ной концентрации + ТМ, 2 – ДВМ 1%-ной концентрации без добавок, 3 – ДВМ 5%-ной концентрации + ТМ, 4 – ДВМ 5%-ной концентрации без добавок

Таким образом, введение поверхностно-активных веществ на основе таллового масла способствует повышению эффективности процесса перемешивания, сокращению времени распределения вводимых в массу химических добавок, уменьшению затрат энергии на перемешивание, а также при увеличении концентрации древесноволокнистой массы в технологическом процессе уменьшению водопотребления в производстве древесноволокнистых плит мокрым способом.

## Литература

1. Бабурин С. В., Киприанов А. И. Реологические основы процессов целлюлозно-бумажного производства. - М.: Лесн. пром-сть, 1983. - 192 с.
2. Храмов Ю. В. Исследование процессов перемешивания и гидротранспорта волокнистых суспензий целлюлозно-бумажного производства: Дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. - Л., 1975. - 143 с.
3. Багаев А. А., Ефимов В. П., Колобов О. В. Исследование прочности структуры суспензии древесноволокнистой массы // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. трудов. - Л.: ЛТА, 1994. - С. 19-22.

УДК 674.2-41:684

*Ю. И. Ветошкин*

(Уральская государственная лесотехническая академия)

*А. Л. Мамаев*

(АООТ "ХК Средуралмебель")

### **ПЛИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ОБЛЕГЧЕННОЙ КОНСТРУКЦИИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕБЕЛИ**

*Предложен плитный материал облегченной конструкции для производства мебели, разработанный совместно ГНПП и кафедрой МОД УГЛТА. Материал состоит из рамки, сотового бумажного заполнителя, облицовочного материала. Материал испытан по физико-механическим показателям, из него изготовлены конструкции мебели (комод, столы, тумбы). Изделия легкие, прочные, соответствуют требованиям к бытовой мебели.*

На основе поточной линии, разработанной и изготовленной при участии ГНПП "Техника и технология товаров", в Свердловской области начато производство бумажного сотового заполнителя объемом 200 тыс. погонных метров в год различных конструкционных размеров и свойств.

Кафедрой МОД УГЛТА совместно с ГНПП разработана технология применения сотового бумажного заполнителя в плитных материалах различного назначения. По конструкции плитный материал трехслойный, состоит из двух тонких наружных слоев-обшивки и располагаемого между ними более толстого среднего слоя (рис. 1).

Обшивка выполняет следующие функции:

воспринимает нормальные напряжения  $\sigma$ , вызванные изгибающими моментами, при этом верхняя обшивка сжата, а нижняя растянута;

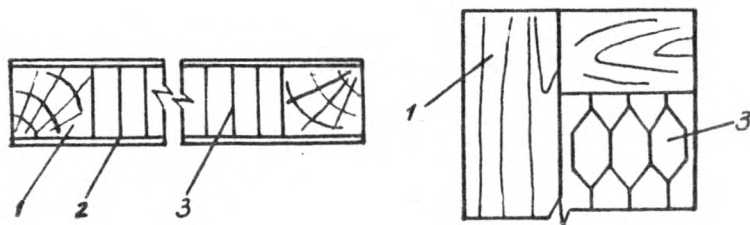


Рис. 1. Конструкция плитного материала: 1 – бруски рамки, 2 – обшивка, 3 – бумажный сотовый наполнитель

воспринимает (вместе со средним слоем) местные сосредоточенные нагрузки (рис. 2).

Средний слой выполняет следующие функции:

воспринимает касательные напряжения  $\tau$ , вызванные поперечной силой;

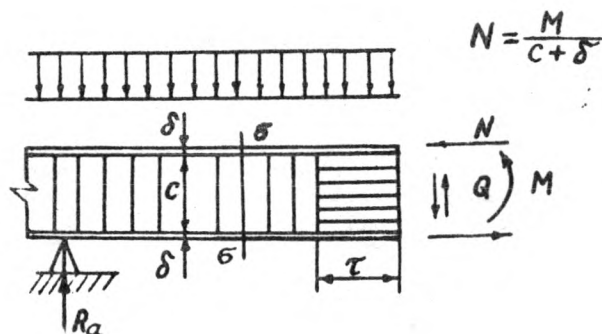


Рис. 2. Схема работы плитного материала

обеспечивает совместность работы обеих обшивок;  
повышает устойчивость сжатой обшивки из тонких материалов;  
участвует совместно с обшивкой в восприятии местных сосредоточенных нагрузок;  
выполняет роль тепло- и звукоизоляции.

Напряженно-деформированное состояние трехслойного плитного материала вызывается тремя основными факторами: внешними нагрузками; температурными воздействиями; изменением влажности плитного материала.

Учет одновременного действия всех трех факторов при их невыгоднейшем сочетании позволяет записать условие прочности и жесткости для трехслойного плитного материала:

$$\begin{aligned}\sigma + \sigma_t + \sigma_w &\leq R; \\ \tau + \tau_t + \tau_w &\leq R_{0\sigma}; \\ f + f_t + f_w &\leq f_{\text{по}}.\end{aligned}$$

где  $\sigma, \tau, f$  – соответственно нормальные, касательные напряжения и прогибы, вызванные внешней нагрузкой;  $\sigma_t, \tau_t, f_t$  – те же величины, вызванные изменением температуры;  $\sigma_w, \tau_w, f_w$  – те же величины, вызванные изменением влажности.

По данным ВПКТИМ нагрузка на сжатие подобных щитов составляет 1...10 кг/см<sup>2</sup>, объемная масса 15...40 кг/м<sup>3</sup>, что подтвердилось в результате экспериментальных работ.

Преимущества полученного конструкционного материала заключаются в следующем:

- уменьшается масса изделия;
- снижается расход массивной древесины;
- увеличивается разнообразие конструкций;
- улучшаются экологические свойства изделия.

На совещании гл. инженеров и гл. технологов, проходившем в 1994 г. в ВПКТИМ, бумажный сотовый наполнитель был признан одним из перспективных направлений в производстве новых конструкционных материалов. Также было принято решение об организации выпуска на Сомовской мебельной фабрике панелей на основе бумажного сотового наполнителя. Было сообщено, что шведской мебельной фирмой "Иека" запущены в производство модели мебели на основе бумажного сотового наполнителя.

Экспериментальные работы, выполненные кафедрой МОД в условиях АООТ "ХК Средуралмебель", Н.-Уткинской экспериментальной мебельной фабрики, фирмы музыкальных инструментов "Урал", Сосвинского ДОКа, Режевской мебельной фабрики, дали положительные результаты.

Из плит с бумажным сотовым наполнителем изготовлены комод, тумба, парты, канцелярские столы. Все изделия имеют хорошее качество, небольшой вес, удовлетворяют условиям эксплуатации.

Изготовление таких плит технологически возможно на существующих деревообрабатывающих и мебельных предприятиях, на имеющемся оборудовании, без привлечения дорогостоящих материалов, что также может дать возможность для создания новых рабочих мест.

Данный плитный материал расширяет возможности конструирования мебели, позволяет менять толщину щитов, объемность из-

делия, дает возможность получать криволинейные поверхности заданных размеров без значительных затрат материалов. Изделия, изготовленные из плитного материала, при хороших физико-механических свойствах экологически чисты, имеют небольшой вес.

УДК 684.4.059.4

Ю.И. Ветошкин, С.Н. Шуркова, С.В. Гагарина  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## НОВЫЙ ВИД ОТДЕЛКИ ПЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В статье рассматриваются основные теоретические закономерности формирования перламутрового покрытия древесины методом пневматического распыления. В результате теоретических исследований была выявлена зависимость качества формируемого покрытия от совокупного взаимодействия величины поверхностного натяжения исходного пленкообразователя и формы, размеров, объемного содержания частиц пигмента в лаке.*

Курс на развитие рыночных отношений требует коренного перевооружения производства мебельной продукции на базе его интенсификации, повышения эффективности форм управления, организации и стимулирования труда.

До сих пор на многих мебельных предприятиях страны в качестве облицовочного материала применяют синтетический шпон. Отечественные марки данного облицовочного материала имеют блеклую окраску, размытую текстуру, поэтому улучшение внешнего вида шитов, облицованных синтетическим шпоном, является весьма актуальной задачей.

В лабораториях кафедры МОД предложена лакокрасочная композиция на основе лака ИЦ-218, модифицированного перламутровыми пигментами.

В процессе формирования покрытия, благодаря оптическому явлению, возникающему на границе слоев лак-пигмент, достигается цветовой эффект, подобный перламутру раковин. В зависимости от объемного содержания частиц пигмента в лаке создаются лакирующие и укрывистые покрытия, что позволяет использовать в качестве подложки неокрашенную бумагу. Кроме высоких декоративных свойств, покрытия, пигментированные данными частицами, обладают повышенной твердостью, долговечностью, светостойкостью.

В качестве перламутровых пигментов были использованы частицы слюды, обработанной диоксидом титана, так как они обладают рядом уникальных свойств. Они нетоксичны, физико-химичес-

ки инертны, светостойки. В работе были использованы отечественные марки данного пигмента.

Анализ предыдущих исследований позволил сделать вывод, что наиболее эффективным способом формирования перламутровых покрытий является метод пневматического распыления, который отвечает следующим требованиям: создает тонкослойное покрытие, максимально равномерно распределяет лакокрасочный материал по поверхности, дает возможность варьировать расход пигментированной системы с помощью технологических режимов.

Для описания процесса нанесения лаковых композиций, модифицированных перламутровыми пигментами, предложена теория расхода жидкости, основные закономерности которой позволяют выявить влияние технологических свойств пигментированного материала на дисперсность струи жидкости, распыленной газом.

Теоретические исследования процесса распыления лаковой системы, наполненной перламутровым пигментом, позволили сделать следующие выводы:

на процесс распыления пигментированного материала оказывают влияние форма, размеры и объемная концентрация частиц пигмента в лаке;

при распылении лакового материала, пигментированного перламутровыми частицами, необходимо, чтобы капли лака принимали форму эллипсоида вращения, в противном случае качественного покрытия не образуется.

Для описания процесса ориентации частиц пигмента в слое покрытия (частицы должны располагаться параллельно поверхности подложки, лишь тогда обеспечивается качественный перламутровый эффект в покрытии) предложена молекулярно-адсорбционная теория адгезионного взаимодействия, которая позволяет исследовать влияние формы и размеров капли лака, прилипшей к поверхности, на процесс формирования покрытия.

Форму капли лака можно представить с помощью уравнения Юнга, которое описывает кривую меридионального сечения капли (см. рисунок):

$$\frac{Z''}{(1 + Z^2)^{3/2}} + \frac{Z'}{x(1 + Z^2)^{1/2}} = Z\lambda + \text{const.} \quad (1)$$

где  $Z$ ,  $x$  – координаты точки, лежащей на меридиональном сечении капли;  $\lambda$  – коэффициент, который находят из выражения:

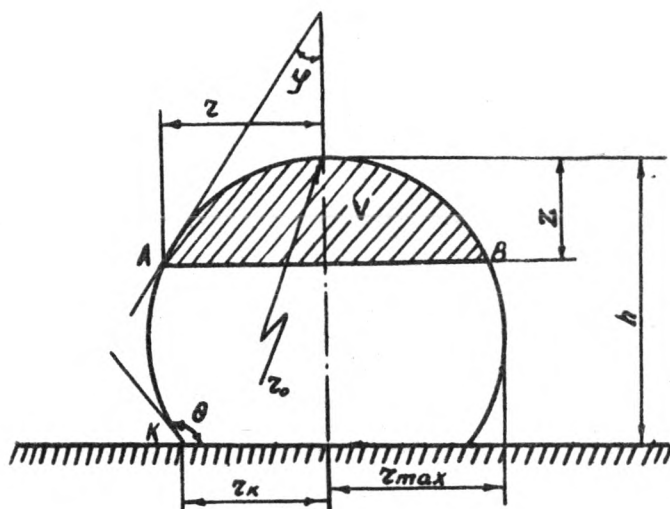
$$\lambda = \frac{\rho \cdot g \cdot r_0^2}{\sigma_{жг}} \quad (2)$$

где  $r_0$  – радиус капли при вершине, мкм;

$\rho$  – плотность дисперсной системы, кг/м<sup>3</sup>;

$\sigma_{жг}$  – поверхностное натяжение лака, мДж/м<sup>2</sup>;

$g$  – ускорение свободного падения, 9,81 м/с<sup>2</sup>.



Меридиональное сечение капли, прилипшей к поверхности подложки:  $r_0$  – радиус капли при вершине,  $V$  – объем капли в сечении, где проходит касательная,  $h$  – высота капли,  $z_{\max}$  – максимальный радиус капли,  $\theta$  – краевой угол смачивания,  $K$  – точка контакта капли и подложки,  $A$  – точка контакта касательной и меридионального сечения капли с координатами  $Z, r$

Продифференцировав уравнение (1) и представив его производные в виде ряда, получили уравнение меридионального сечения капли лака для частного случая, представляющего процесс распыления капель эллипсоидной формы:

$$Z = \frac{C r^2}{4} + \frac{\lambda C r^4}{64} \quad (3)$$

Зависимость формы капли лака от величины поверхностного натяжения определяют следующим выражением:

$$\text{Бнм} = \frac{C r^4 \rho g r_0^2}{(Z - 0,25 C r^2) 64} \quad (4)$$

где  $C$  – постоянная, находится экспериментально.

По результатам теоретических исследований было сделано заключение, что необходимым условием ориентации частиц пигмента в слое покрытия является соответствие величины поверхностного натяжения исходного пленкообразователя параметрам частиц пигмента, вводимых в лак.

УДК 674.815-41

*Е.Е.Швамм, Л.Г.Швамм*

(Уральская государственная лесотехническая академия)

## СИСТЕМА ТРЕХМЕРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Описана автоматизированная система измерения и обработки результатов исследования плоских поверхностей с использованием ПЭВМ. Обработка результатов производится с применением стандартных и разработанных программных средств.*

Измерению шероховатости поверхности древесины и древесных материалов посвящено большое количество работ. Для исследования поверхности древесины и древесных материалов используются профилографы-профилометры, которые позволяют получить профилограмму профиля поверхности. Обработка профилограмм с целью получения численных параметров оценки профиля трудоемка и малопроизводительна. Использование серийных приборов исключает получение численных параметров шероховатости участка поверхности, так как возникает необходимость получения профилограмм через равные отрезки длины и обработки большого количества измерений.

Для проведения исследования поверхности древесины и древесных материалов совместно с Рижским техническим университетом создан рабочий макет автоматизированной системы трехмерного исследования микротопографии поверхности и обработки результатов исследований. С этой целью было проведено сопряжение серийного датчика типа Е-86 завода "Калибр", двухкоординатного прецизионного стола производства "ЛОМО" и ПЭВМ типа IBM PC/AT-286 специальными аппаратурными и программными средствами.

Работа системы основана на дискретном представлении профиля поверхности при заданном уровне квантования и шаге дискретизации. В соответствии с рекомендациями работ [1,2] уровень квантования принят равным 20, что обеспечивает определение относительных длин профиля на заданном уровне. Шаг дискретизации  $x$  устанавливается в зависимости от базовой длины профиля  $L$  равным  $L/256$ . Произведение количества измерений попе-



рек X и вдоль Y волокон древесины не должно превышать 65000. Электронный блок управления позволяет осуществить перемещение образца на заданное количество шагов по осям X и Y, преобразовать аналоговый сигнал в дискретный и передать его в оперативное запоминающее устройство (ОЗУ) ПЭВМ. Управление электронным блоком (внешним устройством) осуществляется специальной программой (драйвером), которая, кроме вышеуказанных функций, осуществляет связь с внутренними устройствами ПЭВМ.

Программа работает по замкнутому и встроенному циклам. При ее запуске в диалоговом режиме производится настройка системы, т.е. устанавливаются период таймера, количество измерений, шаг дискретизации по осям X и Y, коэффициент усиления. Основной цикл начинается с установки таймера в положение "0" и считывается первое измерение с аналого-цифрового преобразователя (АЦП) в буферную память. Проводится проверка наличия сигнала на приводе координаты X и программы прерывания. По истечении установленного на таймере времени (от 8 до 50 микросекунд), которое соответствует перемещению X, программа прерывания отключает привод координаты X, возвращает таймер в положение "0". Считывается второе измерение с АЦП в буферную память, а предыдущее передается в ОЗУ ПЭВМ. При записи фиксируются перед значением измеренной величины номера трассы и точки измерения. По достижении заданного количества измерений по первой трассе, т.е. по оси X, включается привод по оси Y и перемещает образец на один шаг. Затем вновь производятся измерения по оси X, но в обратной последовательности точек измерения. Таким образом формируется файл, в котором первые две цифры обозначают номер трассы, через пробел от них три цифры – номер точки измерения и далее через пробел – результат измерения. Созданный в таком виде файл вызывается специальной программой на первичную обработку.

При первичной обработке производится визуализация результатов в графическом режиме как по отдельным трассам измерения, так и по всему массиву, выделение линейного и плоскостного трендов, построение опорной кривой отдельных реализаций и расчет параметров шероховатости. После выделения плоскостного тренда массив переписывается в новый файл, в котором весь массив центрирован относительно нулевой плоскости, и в таком виде он поступает на вторичную обработку.

Вторичная обработка производится с целью сглаживания полученного массива и представления его в виде цветной топографической карты. Сглаживание производится по трем точкам, что позволяет снизить влияние аппаратного шума. Топографическая карта дает возможность по указанию оператора просмотреть одновременно профилограммы для трасс измерений по осям X и Y. По завершении работы программы формируется вновь массив, который может быть импортирован пакетами STATGRAPHICS ver. 3.0 и

SURFER ver. 2.0. Вышеуказанные интегральные пакеты позволяют провести дальнейшее всестороннее исследование результатов измерений.

## Литература

1. Иоффе А.М., Кризберг Ю.Я. Автоматизированная система измерений параметров шероховатости на основе ПЭКВМ "Искра-1256" // Триботехнологические проблемы в машиностроении. - Рига: Риж. политехн. ин-т, 1987. - С. 96-103.
2. Рудзит Я.А., Кризберг Ю.Я. Расчет вероятностных характеристик микротопографических параметров шероховатости поверхностей, используемых в задачах трения и износа // Трение и износ. - 1982. - Т. 3. - N 6. - С. 1048-1057.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Коврижных Л.П., Степанян Ш.Г., Айзикова Ю.А. Использование меламинокарбаминоформальдегидных смол в производстве атмосферостойких древесностружечных плит.....	4
Предеина Н.И., Коврижных Л.П. Древесностружечные плиты на основе лигнокарбамидного связующего.....	8
Коршунова Н.И., Крохун С.В. Модификация карбаминоформальдегидных смол фенолсодержащими компонентами.....	14
Литвинец Ю.И., Балакин В.М., Торицин А.В. Исследование модификации карбаминоформальдегидной смолы полиэтиленполиаминами.....	17
Коршунова Н.И., Новоселова Т.Г. Исследование влияния условий процесса доконденсации на свойства карбаминоформальдегидных олигомеров и древесностружечных плит на их основе.....	22
Глухих В.В., Бурындин В.Г., Войт В.Б., Лобанова Э.Б. Влияние старения карбамидных смол на их свойства и свойства древесностружечных плит.....	26
Коршунова Н.И., Козлова Н.Г., Балакин В.М. Анализ стабильности качества промышленных карбаминоформальдегидных смол.....	33
Бурындин В.Г., Пospelова Е.Ю. Синтез и свойства концентрата и карбаминоформальдегидных смол на его основе.....	38
Быдрина Т.С., Балакин В.М., Коршунова Н.И., Глухих В.В. К вопросу о методе определения мольного соотношения между мономерами в карбаминоформальдегидных олигомерах.....	42
Быдрина Т.С., Бунькова Т.В. Трудногорючие древесностружечные плиты класса Е1 и условия их получения.....	49
Литвинец Ю.И., Дедюхин В.Г., Смольникова Е.В. Исследование горючести облицовочной плитки из древесного пластика.....	56

Гамова И. А., Каменкова С. Д., Тиме Н. С., Данилов В. А. Влияние поверхности древесины на свойства древесно- стружечных плит.....	63
Дедюхин В. Г., Глухий В. В., Крымский Д. С., Крымская Т. Н. Неиспользуемый резерв снижения материало- емкости производства древесностружечных плит.....	69
Мухин Н. М., Дедюхин В. Г., Фролова О. Б., Шеткин В. Г., Баянов В. З. О применении расчетно-экспериментального метода определения усилия прессования МДП.....	72
Кузнецов А. Г., Багаев А. А., Ефимов В. П. Обезвожива- ние древесноволокнистого ковра из массы высокой концентрации.....	77
Багаев А. А., Ефимов В. П., Кузнецов А. Г. Повышение эффективности процесса перемешивания древесноволокнистой массы.....	81
Ветошкин Ю. И., Мамаев А. Л. Плитный материал обле- ченной конструкции для производства мебели.....	86
Ветошкин Ю. И., Щуркова С. Н., Гагарина С. В. Новый вид отделки плитных материалов.....	89
Швамм Е. Е., Швамм Л. Г. Система трехмерного исследо- вания шероховатости поверхности древесины и древесных материалов.....	92

## ТЕХНОЛОГИЯ ДРЕВЕСНЫХ ПЛИТ И ПЛАСТИКОВ

Редактор Р. В. Сайгина  
Корректор Л. П. Иванова

---

Подписано в печать 05.10.95	Формат 60x84 1/16
Бумага тип. N 1 Печать офсетная	Усл. печ. л. 5,58
Уч.-изд. л. 5,46 Тираж 300 экз. С N 13	Заказ N 926

---

Уральская государственная лесотехническая академия  
620032, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

---

620151, Екатеринбург, Тургенева, 20  
АООТ "ПОЛИГРАФИСТ", цех N 4





